Über Nitrylchlorid und Nitrosylchlorid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Fritz Schumacher
aus Lützel (Kr. Siegen)

MARBURG 1929
Buchdruckerei von Joh. Hamel

Als Dissertation angenommen am 6. März 1929.

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Strecker.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. März 1929.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEM VATER
UND DEM ANDENKEN MEINER MUTTER.

Theoretischer Teil.

Die Existenzfähigkeit des Nitrylchlorids NO_2Cl ist trotz vieler, angeblich positiver Versuchsergebnisse immer sehr zweifelhaft gewesen. Die zahlreichen Vorschriften der älteren Literatur [1]) sind u. a. von *Gutbier* und *Lohmann* im Jahre 1905 nachgeprüft worden, ohne daß sich Beweise für die Existenz einer Verbindung NO_2Cl gefunden hätten.

Im Bull. Soc. Chem. (4) 1925, S. 187 referiert *Zuskine* neuerdings über eine von *Reformatsky* und *Grischkevitsch - Trochimovsky* (Universität Kiew, Jan.-April 1924) veröffentlichte Methode, nach der mühelos größere Mengen NO_2Cl erhalten werden sollen. Wenn diese überraschenden Angaben sich bewahrheitet hätten, so wäre damit zweifellos ein sehr reaktionsfähiger, für interessante Umsetzungen geeigneter Körper gewonnen gewesen. Es erschien daher trotz der seinerzeit von *Gutbier* geäußerten Zweifel lohnend, die Methode nachzuprüfen.

Die genannten Autoren behaupten, auf bequeme Art Nitrylchlorid darstellen zu können, indem sie in mäßig erwärmte Salpetersäure Phosphoroxychlorid eintropfen lassen, wobei das gesuchte NO_2Cl abdestillieren soll. Der Gedanke, aus Salpetersäure und Phosphoroxychlorid Nitrylchlorid darzustellen, ist keineswegs neu. Er ist bereits 1886 von *Williams* [2]) verfolgt worden, und zwar mit genau demselben Ergebnis, das auch wir feststellen konnten, daß nämlich die Bildung von Königswasser als das Wesentliche der Reaktion anzusehen ist. Da die Versuchsbedingungen im Referat nicht präzise angegeben waren, wurde die fragliche Substanz mehrmals dargestellt und analysiert. Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe konnten jedoch nur orientierende Bedeutung haben, weil gleichzeitig auch erst die zweckmäßigste Analysenmethode ausfindig gemacht werden mußte, und weil außerdem die Substanz infolge ihrer Leichtflüchtigkeit und Wasserempfindlichkeit etwas unbequem zu handhaben war.

[1]) Literaturzusammenstellung in Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl. Bd. „Chlor", S. 437/38.

[2]) J. Ch. Soc. 49, 224.

Die einzelnen Ansätze und die zur Analyse versuchten Methoden sind im praktischen Teil der Arbeit der Reihe nach angeführt. Sowohl aus farbloser wie auch aus roter, rauchender Salpetersäure entstand eine leicht bewegliche, rubinfarbene Flüssigkeit, die jedoch weder einen konstanten Siedepunkt besaß, noch beim Abkühlen einheitlich erstarrte. Daraus ging schon zur Genüge hervor, daß es sich nicht um eine wohldefinierte Verbindung handeln konnte, sondern um ein Gemisch. Falls Nitrylchlorid darin enthalten war, mußte mit Wasser Hydrolyse eintreten nach der Gleichung: $NO_2Cl + H_2O = NO_2OH + HCl$. Die Analyse der Zersetzungsprodukte lieferte einen weiteren Beweis dafür, daß die Substanz nicht einheitlich war. Der bei Kohlensäure-Aetherkühlung flüssig bleibende Anteil ergab z. B. wechselnde Chlorwerte um 50%, der ausgefrorene etwa 18—20%. Obwohl er in flüssigem Zustande gleich aussah, war der zweite also bedeutend chlorärmer, während der Chlorgehalt des ersten den für NO_2Cl theoretisch berechneten Wert von 43,5% erheblich überschritt. Der Chlorgehalt des festen Körpers sank mit fortgesetzter Fraktionierung bis unter 1%. Gleichzeitig näherten sich die äußeren Eigenschaften mehr und mehr denen des festen Stickstofftetroxyds. Die Substanz konnte schließlich einwandfrei als N_2O_4 identifiziert werden. Da Stickstofftetroxyd als gemischtes Anhydrid der Salpeter- und salpetrigen Säure mit Wasser diese beiden Säuren liefert, so war das Auftreten von Salpetersäure nun nicht mehr unbedingt beweisend für das Vorhandensein von Nitrylchlorid im Rohprodukt. Daß salpetrige Säure sich in größeren Mengen bildete als Salpetersäure, ließ sich nur dadurch erklären, daß außer Stickstofftetroxyd auch Nitrosylchlorid darin in beträchtlichem Maße enthalten war. Die Ursache seiner Entstehung ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, daß die angewandte Säure noch große Mengen von Wasser enthält, das mit Phosphoroxychlorid Salzsäure liefert. Diese bildet mit Salpetersäure Königswasser, aus dem man bekanntlich Nitrosylchlorid abdestillieren kann. Leider war es nicht angängig, aus den gefundenen Chlorwerten einen Schluß zu ziehen auf die Menge des Nitrosylchlorids, denn das Chlor war zu einem großem Teil in freiem Zustand in der Substanz gelöst enthalten, worauf die Hypochloritbildung im Wasser hindeutete. Auch freies Stickoxyd

wurde bei der Hydrolyse des Rohproduktes erhalten. Es entstand jedoch in merklichen Mengen nur bei der mit Natronlauge vorgenommenen Zersetzung der über 0° siedenden Anteile. Da das chemisch gebundene Stickoxyd zu salpetriger Säure hydrolysiert werden müßte, könnte man annehmen, daß es hier in gelöster Form vorläge. Es ist allerdings nicht recht einzusehen, weshalb dieses tief siedende Gas sich gerade bei den über 0° aufgefangenen Fraktionen finden sollte. Eine Zersetzung des destillierenden Nitrosylchlorids könnte nur bei genügend starken photochemischen Einflüssen in Betracht kommen; Temperaturerhöhung allein bedingt unterhalb 700° keine Dissoziation. Eine andere Möglichkeit für die Entstehung von Stickoxyd liegt vielleicht in der Selbstoxydation der salpetrigen Säure. Es ist jedoch bemerkenswert, daß man bei der Hydrolyse reinen Nitrosylchlorids, bei der neben Salzsäure nur salpetrige Säure entstehen sollte, kein Stickoxyd findet, wohl aber eine teilweise Umwandlung von salpetriger Säure in Salpetersäure. Auch diese Erscheinung, von der später noch die Rede sein wird, hat noch keine befriedigende Erklärung gefunden.

Aus vorstehenden Versuchen geht hervor, daß das von *Reformatsky* angegebene Verfahren kein einheitliches Produkt liefert. Es besteht wahrscheinlich größtenteils aus Nitrosylchlorid und enthält außerdem viel N_2O_4, Cl_2 und möglicherweise auch NO. Daneben sind geringere Mengen von mitüberdestilliertem $POCl_3$ und HNO_3 und wahrscheinlich auch HCl vorhanden, da die angewandte Salpetersäure noch Wasser enthält, das sich mit Phosphoroxychlorid zu Salzsäure und Phosphorsäure umsetzt. Vielleicht beruht sogar die ganze Reaktion auf dieser Umsetzung, indem die aus Phosphoroxychlorid und dem Wassergehalt der konz. Salpetersäure entstandene Salzsäure mit der Salpetersäure, wie bereits erwähnt, Königswasser bildet, aus dem sich bei der Destillation Chlor und Nitrosylchlorid entwickeln. Die Menge des gelösten Stickstofftetroxyds ist je nach der Art der angewandten Salpetersäure verschieden. Es liegt kein Grund vor, in dem Reaktionsprodukt überhaupt Nitrylchlorid zu vermuten. Die bei der Zersetzung mit Wasser und Alkalien auftretende Salpetersäure beweist nichts, da sie von Stickstofftetroxyd ebenfalls geliefert wird. Daß *Reformatsky* bei der Umsetzung des vermeint-

lichen Nitrylchlorids mit Phenylmagnesiumbromid kein Nitrobenzol erhielt, wie man nach der von *Oddo* [1]) beschriebenen, analogen Darstellung des Nitrosobenzols aus *Grignard*'schem Reagens und Nitrosylchlorid hätte erwarten können, spricht ebenfalls gegen die Bildung von NO_2Cl.

Wie sich später bei der Analyse des reinen Nitrosylchlorids herausgestellt hat, ergibt dieses bei seiner Zersetzung trotz der angewandten Vorsichtsmaßregeln nicht nur salpetrige Säure, sondern auch Salpetersäure (etwa $^1/_6$ des Gesamtstickstoffs). Die in der Tabelle für das angebliche Nitrylchlorid aufgeführten Zahlen für Nitrat- und Nitritstickstoff sind daher nur insofern von Bedeutung, als sie die Summe und die Aenderung mit wechselnder Temperatur angeben.

Da keinerlei Aussicht bestand, das gesuchte Nitrylchlorid auf dem von *Reformatsky* angegebenen Wege zu erhalten, wurde auf die genaue Bestimmung aller Bestandteile des in seiner Zusammensetzung schwankenden Rohproduktes verzichtet, zumal da das Interesse für diese Verbindung in erster Linie den Umsetzungsmöglichkeiten gegolten hatte. Die beabsichtigten Parallelversuche konnten somit nicht ausgeführt werden, und die dieser Arbeit zugrundeliegenden Untersuchungen beschränkten sich demgemäß auf das Nitrosylchlorid.

Das Chlorid der salpetrigen Säure, NOCl, ist, obwohl seit langem bekannt, erst in neuerer Zeit völlig rein dargestellt worden [2]). *Berthollet* und *H. Davy* [3]) kannten NOCl noch nicht als wirksamen Bestandteil des Königswassers, obwohl Berthollet bereits wußte, daß Stickoxyd und Chlor sich unter Kontraktion vereinigen. Erst Edmund *Davy* [4]) stellte 1831 die Behauptung auf, daß ein besonderes Gas, die „Chlorsalpetersäure", in Königswasser die Lösung von Gold bewirke und daß dieses Gas von derselben Natur sei wie das von Berthollet aus Stickoxyd und Chlor erhaltene Produkt. Er selbst wie auch *Baudrimont* [5]), *Gay-Lussac* [6])

[1]) C. B. 09 II, 694.

[2]) Die zahlreichen Literaturangaben über NOCl sind bis 1. Juni 1927 in der 8. Aufl. von Gmelins Handb. d. anorg. Chemie übersichtlich zusammengefaßt (Bd. VI „Chlor").

[3]), [4]) und [5]) An. 59 (1846), S. 87 ff. (Baudrimont, Untersuch. über das Königswasser).

[6]) Ann. 66 (1848), S. 213 ff. (Gay-Lussac, Ueber das Königswasser).

u. a. konnten es jedoch nicht einwandfrei untersuchen und analysieren, da stets stark mit Chlor verunreinigte Produkte erhalten wurden.

Dieser Uebelstand haftet fast allen Darstellungsmethoden an. Bei Durchsicht der zahlreichen Bildungsmöglichkeiten und Literaturvorschriften zeigt sich sofort, daß die meisten für eine bequeme Reindarstellung nicht in Frage kommen, weil sich entweder bei der Reaktion Nebenprodukte bilden, die wie Stickstofftetroxyd und Chlor nur schwer zu entfernen sind, oder weil schon die Ausgangsstoffe leicht mit übergehen und sich im Nitrosylchlorid lösen, wie z. B. Salzsäure, Stickstofftetroxyd aus Salpetersäure, Phosphoroxychlorid, Chlor usw. Die Reinigung ist in solchen Fällen schwierig und mit großen Substanzverlusten verbunden.

Zur Reinigung wandte man bisher fast ausschließlich fraktionierte Destillation und Kristallisation (Ausfrieren) an. Es scheint aber, daß hierbei besonders ein Rest Chlor hartnäckig festgehalten wird; wenigstens ergaben mehrfach destillierte Proben eines aus Kochsalz und Nitrosylchwefelsäure hergestellten Produktes immer einen um 1 bis 2 % zu hohen Chlorwert, was auch mit den Beobachtungen von *Boubnoff* und *Guye* [1]) übereinstimmt. Besonders schwer zu entfernen ist außerdem Stickstofftetroxyd [2]), das entweder schon in den Ausgangsstoffen vorhanden ist (Salpetersäure), oder sich aus Stickoxyd und dem in der Apparatur vorhandenen Luftsauerstoff bilden kann.

Die wichtigsten Methoden zur Reindarstellung sollen im Folgenden kurz erwähnt werden.

Girard und *Pabst* [3]) haben angeblich durch einmalige (!) Destillation eines aus Kochsalz und Nitrosylschwefelsäure gewonnenen Rohproduktes reines Nitrosylchlorid erhalten. Bei unseren so dargestellten Präparaten war, wie oben erwähnt, der Chlorwert immer etwas zu hoch. Die von *Rheinbold* [4]) benutzte Rektifikation über Phosphorpentoxyd haben wir nicht versucht, weil wir Verunreinigung durch Phosphorchloride und Chlorreste befürchteten. Ebenso ist die von *Dominik* [5]) angegebene Trennung

[1]) Z. B. 1911 II, 428; J. Chim. phys. 9 (1911), 290.
[2]) Stähler, Anorg. Arbeitsmethoden, Bd. IV, S. 77.
[3]) Bl. soc. chim. (2) 30, S. 531.
[4]) A. 444, 117.
[5]) D. P. 440334 (1925).

des Nitrosylchlorids von Chlor durch Digerieren mit konz. Salpetersäure von 20—30° nicht berücksichtigt worden, weil sich bei der früher beschriebenen Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salpetersäure gezeigt hat, daß diese das Kondensat durch große Mengen von Stickstofftetroxyd verunreinigt. *Briner* und *Pylkow*[1]) haben durch mehrfach wiederholte, fraktionierte Destillation und Kristallisation fast reines Nitrosylchlorid erhalten. Jedoch dürfte diese Methode, was Ausbeute und Bequemlichkeit der Handhabung anbetrifft, nach unseren Erfahrungen nicht ideal sein. Außerdem ist das so gewonnene Nitrosylchlorid nach den Untersuchungen von *Trautz* und *Gerwich*[2]), die bis jetzt wohl das reinste Präparat hergestellt haben, keineswegs ganz frei von Verunreinigungen. *Trautz* und *Gerwich* selbst leiten ein aus reinem Stickoxyd und Chlor dargestelltes Rohprodukt mit überschüssigem Stickoxyd durch ein auf 150° erhitztes Rohr, wobei einerseits noch unverbrauchtes, freies Chlor mit Stickoxyd reagieren, andererseits als Zwischenprodukt möglicherweise vorhandenes $NOCl_2$ zerlegt werden soll. Anschließend wird dann durch mehrmaliges Aufsieden, Einfrieren und Abpumpen des Restgases die Substanz vom Ueberfluß des Stickoxyds befreit. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß dabei die zuletzt genannten Operationen wichtiger sind als das Erhitzen. *Stähler*[3]) empfiehlt Vereinigung von flüssigem Chlor mit verdampfendem Stickoxyd; *Fenaroli*[4]) läßt gasförmiges Stickoxyd unter Druck auf verdampfendes Chlor einwirken.

Unzweifelhaft haben viele der zahlreichen früheren Autoren, die hier nur auszugsweise angeführt werden können, bereits Präparate von hohem Reinheitsgrade dargestellt, insbesondere, soweit diese zur Bestimmung irgendwelcher Konstanten dienen sollten. Jedoch dürfte allgemein die Reinheit auf Kosten der Ausbeute gesteigert worden sein.

Die beiden letztgenannten Verfahren erschienen zwar wie auch das von Trautz und Gerwich wegen der Verwendung der einfachsten und sehr rein darstellbaren Ausgangsstoffe aussichts-

[1]) Z. B. 1913 I, 995.
[2]) Z. anorg. Ch. 134 (1924), 409.
[3]) Anorg. Arbeitsmethoden, IV, 76.
[4]) D. P. 283 956 (1913); C. B. 1915 I, 1100.

reich, erforderten aber entweder die Anwendung von flüssiger Luft oder von Druckgefäßen, deren Beschaffung mit Schwierigkeiten verbunden war. Es wurde daher versucht, durch Einleiten von reinem, trockenem Stickoxyd in reines, flüssiges Chlor bei Atmosphärendruck und Kohlensäure-Aetherkühlung, bezw. durch gemeinsames Einleiten dieser Gase in ein gekühltes Gefäß, reines Nitrosylchlorid darzustellen. Die kondensierte, dunkelrote Flüssigkeit bestand jedoch großenteils aus Chlor und schied erst nach längerem Einleiten von Stickoxyd Kristalle von Nitrosylchlorid ab. Selbst nach mehrfachem Destillieren im Stickoxydstrom blieb ein großer Teil flüssig und enthielt immer noch viel Chlor. Augenscheinlich ging die Vereinigung der Komponenten bei der tiefen Temperatur und ohne Druck so langsam vor sich, daß ein großer Teil des Stickoxyds bei der zu seiner Kondensation natürlich nicht ausreichenden Kohlensäurekühlung unbenutzt entweichen mußte. Nach mehrfachen Versuchen gelang es mit Hilfe einer kombinierten Methode, reines Nitrosylchlorid darzustellen, wobei wir die von *Gall* und *Mengdel*[1]) aufgefundene Additionsverbindung $HgCl_2 \cdot NOCl$ zur Abscheidung benutzten. Das, wie oben angegeben, aus Stickoxyd und Chlor unter Luftausschluß entstandene Rohprodukt, das als Verunreinigung außer dem hypothetischen $NOCl_2$ und $NOCl_3$ nur die Ausgangsmaterialien enthalten konnte, wurde ausgefroren, das Flüssige in die Apparatur zurückgegossen und das Feste in ein mit trockenem Quecksilberchlorid beschicktes Gefäß destilliert. Das Abpumpen der Restgase beschränkte sich wegen des erheblichen Dampfdrucks der Verbindung $HgCl_2 \cdot NOCl$, der bei $-9{,}2^0$ schon 269 mm beträgt[2]), auf zwei- bis dreimaliges, ganz kurzes Evakuieren bei etwa $5-10^0$. Durch mäßiges Erwärmen ließ sich aus dem zitronengelben Körper reines Nitrosylchlorid abspalten, so daß in dieser Additionsverbindung auch eine bequeme Aufbewahrungsform für die sehr flüchtige Substanz gefunden war. Man brauchte das Vorratsgefäß vor dem Oeffnen nicht zu kühlen wie die mit flüssigem Nitrosylchlorid gefüllten Röhren.

Um einige bei der praktischen Ausführung des geschilderten Verfahrens auftretende Unbequemlichkeiten zu vermeiden, wie z. B.

[1]) B. 60, S. 87 (1927).
[2]) ebenda.

das Dekantieren der ausgefrorenen Substanz, wurde die Methode noch dadurch wesentlich vereinfacht, daß die Kondensation nun direkt über Quecksilberchlorid vorgenommen wurde.

Die Kontrollanalyse ergab für Chlor nahezu theoretischen Wert. Bei der Bestimmung des Stickstoffs nach der Nitrat-Nitritmethode von *Strecker* stellte es sich, wie bereits erwähnt, heraus, daß ein Teil der bei der Umsetzung von Nitrosylchlorid mit Natronlauge zu erwartenden salpetrigen Säure trotz Stickstoffatmosphäre in Salpetersäure übergegangen war. Die Summe von Nitrat- und Nitritstickstoff entsprach jedoch der Theorie, ebenso der durch Verbrennung gefundene Wert.

Mittels der oben angedeuteten, im praktischen Teil eingehend beschriebenen Darstellungsweise und Apparatur läßt sich mühelos reines Nitrosylchlorid gewinnen, was besonders vorteilhaft ist, wenn es darauf ankommt, für präparative Zwecke größere Mengen bei Vermeidung irgendwelcher Verunreinigungen zur Verfügung zu haben. Für die dieser Arbeit zugrundeliegenden Umsetzungen ist ausschließlich derartiges Ausgangsmaterial verwandt worden. Es ist jedoch anzunehmen, daß auch nach anderen Verfahren dargestellte, verunreinigte Präparate sich über die Additionsverbindung $HgCl_2 \cdot NOCl$ reinigen lassen.

Um zu ermitteln, wie Nitrosylchlorid sich gegen Ammoniak und Amidogruppen verhält, und um zu sehen, ob es gelingt, das Chlor durch andere Reste zu ersetzen, wurde das Produkt mit folgenden Verbindungen umgesetzt:

NH_3, $NH_2 \cdot OH$, $NH_2 \cdot NH_2$.
$(NH_3)_2 \cdot H_2SO_4$, $(NH_2 \cdot OH)_2 \cdot H_2SO_4$, $(NH_2 \cdot NH_2) \cdot H_2SO_4$.
$SO_2OH \cdot NH_2$, $HgCl \cdot NH_2$, $HgCl_2 \cdot 2NH_3$.
$AgClO_4$, NaN_3, KCN, KCNS.

Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf freies Ammoniak handelte es sich darum zu entscheiden, ob völliger Zerfall der beiden Ausgangsstoffe zu Stickstoff, Salzsäure und Wasser erfolge, oder ob Verkettung zweier Stickstoffatome eintreten könne. In dem wenig wahrscheinlichen zweiten Fall hätte man, wenn auch vielleicht nur unter besonders günstigen Bedingungen, mit der Bildung des dem Nitramid NO_2-NH_2 analogen $NO-NH_2$ rechnen dürfen, das bisher noch nicht erhalten werden konnte. Der Versuch zeigte jedoch, daß sowohl gasförmiges als auch

flüssiges Ammoniak äußerst heftig mit Nitrosylchlorid reagierten unter Bildung von Stickstoff, Wasser und Ammonchlorid.

Um zu prüfen, in welcher Weise die Einführung von Substituenten die Reaktion nach Art und Intensität beeinflußt, wählte man zunächst Hydroxylamin, weil es bei übersichtlicher Konstitution in der OH-Gruppe noch eine weitere Reaktionsmöglichkeit bot. Die aus dem Phosphat dargestellte freie Base setzte sich mit dem in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Nitrosylchlorid heftig um, wobei sich u. a. auch Hydroxylaminchlorid bildete, das sich in augenscheinlich feuchtem Zustand an der Wand des Reagensglases absetzte und bei Gegenwart von überschüssigem Nitrosylchlorid und Ausschluß von Feuchtigkeit immer mehr verschmierte. Es ist anzunehmen, daß ein Teil des Hydroxylamins mit Nitrosylchlorid zu Salzsäure, Wasser und Stickoxydul zerfällt, worauf das entstandene Wasser ein weiteres Molekül Nitrosylchlorid hydrolysiert. Infolge der Bildung von Salzsäure führt die Reaktion zunächst vorwiegend zum Chlorid der Base. Die gleichzeitig verlaufende, jedoch weit langsamere Zerlegung des Salzes tritt erst später in Erscheinung.

Beim Hydrazin war das Ergebnis ganz ähnlich. Auch hier war ein weiteres Verbacken und Verschmieren des anfänglich vorhandenen Hydrazinchlorids zu bemerken. Diese Beobachtung schien darauf hinzudeuten, daß auch die Salze des Hydroxylamins und Hydrazins von Nitrosylchlorid angegriffen werden, wenn auch langsamer als die freien Basen. Proben von reinem Hydroxylamin- und Hydrazinchlorid, die ohne Lösungsmittel zusammen mit Nitrosylchlorid im Einschmelzrohr bei Zimmertenperatur stehen gelassen wurden, zeigten langsam von Tag zu Tag fortschreitende Verflüssigung der festen Substanz. Die Röhren bekamen einen erheblichen Gasdruck. Gas und Flüssigkeit waren bei Abwesenheit von überschüssigem Nitrosylchlorid farblos. Beim Abkühlen verdichtete sich ein Teil des Gases. Die Reaktion verlief also bei den Salzen sehr gemäßigt und mußte, wenn überhaupt die Möglichkeit dazu bestand, geeignet sein, unbeständige Reaktionszwischenprodukte beobachten oder wenigstens den Verlauf der Einwirkung erkennen zu lassen. Die Chlorbestimmung der Flüssigkeit lieferte wechselnde Werte, weil sich in ihr bei der zur Entnahme nötigen Kühlung stets unkontrollierbare Mengen der im Reaktionsraum

vorhandenen Gase kondensierten. Um Einblick zu gewinnen, mußte man die stöchiometrischen Verhältnisse des Reaktionsvorgangs genauer verfolgen. Dazu war es zunächst einmal nötig, von genau gewogenen Mengen auszugehen, was bei dem flüchtigen Nitrosylchlorid umständlich erschien. Außerdem ließ sich aber auch die eingehende Untersuchung des entstandenen Gasgemisches nicht vermeiden, wobei das unter hohem Druck stehende Gas ohne Verlust und nach Möglichkeit ohne reaktionsfähige Sperrflüssigkeiten in ein Messgefäß übergeleitet werden mußte. Eine Herabsetzung des Drucks durch Vergrößerung des Reaktionsgefäßes hätte die Fehlerquellen vermehrt. Durch eine verhältnismäßig einfache Methode gelang es, diese Schwierigkeiten zu überwinden. Sie diente mit geringen Aenderungen zur Untersuchung aller im folgenden beschriebenen Reaktionen.

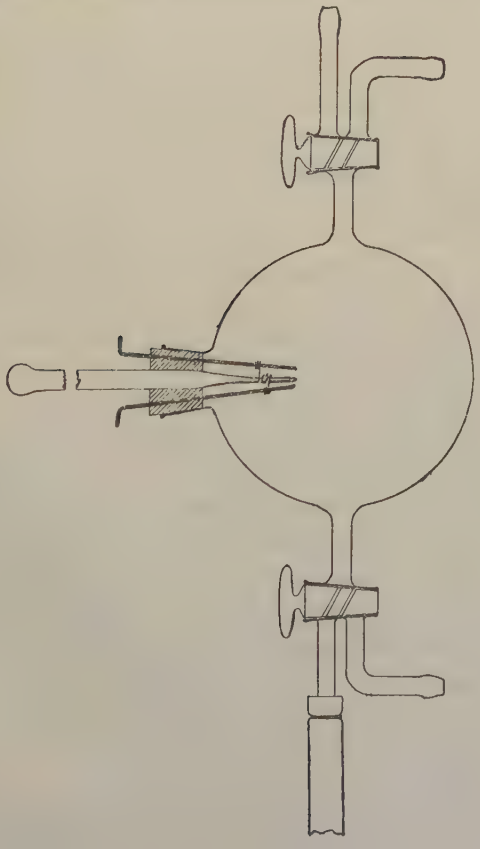
Als Reaktionsgefäße eignen sich am besten etwa 20 bis 30 cm lange „Bombenröhren“ aus gewöhnlichem Glas von nur 6 mm innerer Weite und 1 mm Wandstärke, die sich bequem kühlen, rasch abschmelzen und ohne Schwierigkeit in einen Gummistopfen einführen lassen. Diese Röhren werden leer gewogen, dann in ein mit Kohlensäureschnee-Aether gekühltes Weinhold-Gefäß eingestellt und unter Kühlung mit dem Reaktionsgemisch beschickt.

Das erforderliche Nitrosylchlorid wird durch Erwärmen eines mit $HgCl_2 \cdot NOCl$ gefüllten Vorratsgefäßes erhalten und durch eine lange Kapillare bis in den gekühlten Teil der Bombenröhre geleitet. Die Kapillare darf hierbei nicht unter das Niveau der Kühlflüssigkeit hinabreichen, da sie sonst wegen des geringen Lumens sehr leicht einfriert. Durch zeitweiliges Herausheben der Röhre und Auftauen mittels Handwärme schmilzt das Nitrosylchlorid zusammen, so daß sich seine Menge annähernd abschätzen läßt.

Nach dem Entfernen der Kapillare wird rasch aus einem mit Substanz und Gummiverschluß gewogenen Wägeröhrchen die umzusetzende Substanz eingefüllt und die Röhre mit schlanker Spitze abgeschmolzen. Das abfallende Stück wird zur Wägung aufgehoben. Das Wägeröhrchen muß so dünn und lang sein, daß es sich leicht bis über die Mitte der Bombe einführen läßt; der beim Zuschmelzen erhitzte obere Teil bleibt auf diese Weise sauber. Auch hat man die Möglichkeit, nach Entnahme der Gase die nicht gasförmigen Rückstände in dem unteren Drittel für sich

abzuschmelzen, während der obere Teil mit der Apparatur verbunden bleibt. Die angewandte Substanzmenge ist durch Zurückwägen des Wägeröhrchens bekannt. Nitrosylchlorid erscheint als Differenz von (gefüllte Bombe + abgeschmolzene Spitze) — (Leergewicht + Substanzmenge); seine unbequeme direkte Wägung wird so vermieden. Es empfiehlt sich, das Nitrosylchlorid in unzureichender Menge anzuwenden, da es bei der Gasanalyse stören würde. Das Reaktionsgemisch wird so lange sich selbst überlassen, bis die braungelbe Farbe des Nitrosylchlorids völlig verschwunden ist, was je nach Temperatur und Art der Substanz verschiedene Zeiten in Anspruch nimmt.

Zur Analyse wird zunächst mit Hilfe folgender Apparatur das Gasgemisch entnommen. Ein starkwandiges, kugelförmiges, tubuliertes Gefäß von etwa 200 ccm Inhalt besitzt zwei diametral gegenüberliegende Ansätze mit Friedrich'schen Hähnen.



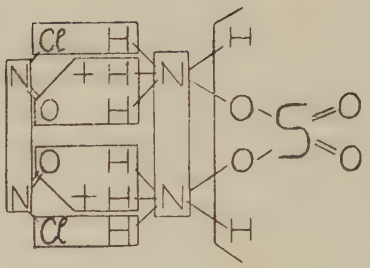
Einer von diesen ist mittels eines langen Druckschlauches mit einem Niveaugefäß von ebenfalls 200 ccm Inhalt verbunden, das, mit Quecksilber gefüllt, zum Auspumpen der Kugel dient. In den Tubus wird ein Gummistopfen eingesetzt, der außer einer mittleren Durchbohrung zur Aufnahme der Bombenröhre noch zwei einander gegenüberliegende Stromzuführungen besitzt, wozu man am einfachsten 6 bis 8 cm lange Drahtnägel verwendet. Ein 0,3 mm dicker Platindraht, der nur mit Oesen fest auf die Nägel geschoben wird, umgibt in vier bis fünf engen Windungen die Bombenspitze und dient als Heizspirale zum Aufschmelzen. Zur Heizung benutzt man Akkumulatorenstrom von 4 Volt. Nachdem der Stopfen mit der Bombenröhre eingesetzt, die Kugel evakuiert und auf Dichtigkeit geprüft ist, wird der Strom geschlossen und das Gas entweicht mit kaum hörbarem Zischen ins Vakuum. Man kann nun entweder sofort durch Oeffnen des Hahnes Quecksilber nachströmen lassen und durch Heben des Niveaugefäßes das Gas in eine Messbürette überführen, oder zweckmäßiger nach Druckausgleich zuerst den unteren Teil der Röhre mit dem festen oder flüssigen Rückstand zur späteren Analyse abschmelzen, damit kein Quecksilber hineinkommt, und dann erst das Gas untersuchen. Der Rückstand wird quantitativ in einen 100 ccm-Meßkolben gebracht, so daß Einzelbestimmungen seiner Bestandteile in gesonderten Proben möglich sind.

Erwähnt soll noch werden, daß beim Vorhandensein aggressiver Stoffe im Gasgemisch, die wie z. B. Salzsäure oder Nitrosylchlorid mit Quecksilber reagieren, es ratsam ist, das Auspumpen mit einer Hochvakuumpumpe vorzunehmen, da die sonst in der Kugel zurückbleibenden Quecksilberreste einen Teil des Gasvolumens verbrauchen. Zur Analyse läßt man in diesem Falle zunächst aus einer Meßbürette Luft bis zum Druckausgleich in die Kugel strömen und erfährt aus Kugelvolumen — Luftmenge das Gesamtvolumen der entwickelten Gase. Durch ein zweites, am unteren Friedrich-Hahn angebrachtes Niveaugefäß kann man nun zur Absorption wasserlöslicher Gase Wasser eintreten lassen und weiterhin den nicht absorbierten Rest zur Messung in eine Bürette drücken. Die Analyse der in der Kugel befindlichen Lösung ergänzt und kontrolliert das volumetrisch gefundene Resultat.

Das in der Bombenröhre eingeschlossene Luftvolumen bildet naturgemäß eine Fehlerquelle. Zur Aufklärung des Reaktions-Verlaufes erscheint die Genauigkeit der Resultate jedoch als ausreichend. Die Röhren vor dem Zuschmelzen zu evakuieren bietet keinen großen Vorteil, erschwert dagegen die Handhabung.

Eine Einwirkung des Nitrosylchlorids auf Salze des Hydroxylamins und Hydrazins war bereits bei Anwendung der freien Basen beobachtet worden. Der Gedanke lag nahe, auch das Verhalten der Salze des einfachen Ammoniaks gegenüber Nitrosylchlorid zu prüfen. Es zeigte sich, daß auch diese in Gegenwart von Nitrosylchlorid sich teilweise verflüssigen, jedoch so langsam, daß zur Beendigung der Reaktion längeres Erhitzen auf 100° nötig war. Um bei der Analyse, wenn nötig, die im angewandten Salz enthaltene Säure getrennt halten zu können von der aus dem Nitrosylchlorid stammenden Salzsäure, ging man von den Sulfaten aus. Die Versuchsreihe begann mit dem einfachsten Glied der Reihe, dem Ammonsulfat.

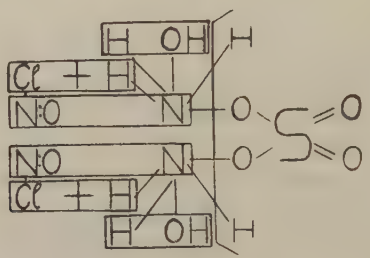
Das Ausgangsmaterial wurde durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Der erste Ansatz ließe zwar schon bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit eine Veränderung der kristallinen Substanz erkennen, aber die Reaktion war nach monatelangem Stehen noch nicht beendet. Erst nach 10—12stündigem Erhitzen auf 100° verschwand die braungelbe Farbe des gasförmigen Nitrosylchlorids. Daß es trotzdem immer noch spurenweise vorhanden war, ging daraus hervor, daß der salzsäurehaltige Gasinhalt der Röhre in Berührung mit Quecksilber nicht nur eine dünne Schicht von Chlorquecksilber bildete, sondern daß dieses an dem Glase haftende Produkt sich auch teilweise gelb färbte, was nur durch Bildung von $HgCl_2 \cdot NOCl$ zu erklären war. Die Analyse bestätigte die Vermutung, daß auf jede NH_4-Gruppe ein Molekül Nitrosylchlorid verbraucht wird. Irgendwelche Zwischenprodukte wurden nicht gefunden. Unter den angegebenen Bedingungen trat völliger Zerfall ein, der bei summarischer Darstellung der nicht näher bekannten Einzelphasen etwa dem Schema:



entspricht.

$(NH_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 2NOCl \longrightarrow 2\ HCl + 2H_2O + 2N_2 + H_2SO4.$

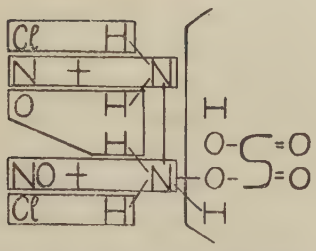
Durch Umkristallisieren gereinigtes Hydroxylaminsulfat reagierte rasch und vollständig mit Nitrosylchlorid. Auch hier gelangte man zu dem Ergebnis, daß auf ein Mol NH_2OH ein Mol NOCl verbraucht wird, und zwar unter völligem Zerfall nach dem Schema:



$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4 + 2NOCl \longrightarrow 2HCl + 2H_2O + 2N_2O + H_2SO_4.$

Reines, trockenes Hydrazinsulfat ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$) setzte sich ebenfalls unter Erwärmung leicht mit Nitrosylchlorid um. Das Analysenresultat bewies einwandfrei, daß ein Mol $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ zwei Mol Nitrosylchlorid verbrauchte, daß also auf jedes Stickstoffatom des Hydrazins ein Mol Nitrosylchlorid in Reaktion tritt. Die Zerfallsprodukte wurden wieder quantitativ bestimmt. Die zufriedenstellende Uebereinstimmung mit den berechneten Werten schloß das Vorhandensein anderer Körper praktisch völlig aus. Der Zerfall erfolgte nach der Gleichung:

$(N_2H_4) \cdot H_2SO_4 + 2NOCl \longrightarrow 2HCl + H_2O + N_2O + N_2 + H_2SO_4.$



In den drei vorliegenden Fällen war das Nitrosylchlorid nicht imstande, den Wasserstoff einer anorganischen Amidogruppe durch die Nitrosogruppe zu ersetzen. Vielmehr ging die Einwirkung stets weiter bis zum Zerfall des Moleküls in einfache Bruchstücke.

Es entstand nun die Frage, ob anorganische Amidokörper allgemein unter Zerfall mit Nitrosylchlorid reagieren oder ob die NH_2- oder NH_3-Gruppen in anderen Molekülen und bei andersartiger Bindung etwa widerstandsfähiger und reaktionsträger sind. Um darüber Gewißheit zu erhalten, wurden drei verschiedenartige Verbindungen gewählt: die Amidosulfonsäure $SO_2(OH)(NH_2)$, das unschmelzbare Präzipitat $Hg(Cl)(NH_2)$ und das schmelzbare Präzipitat $HgCl_2 \cdot 2NH_3$.

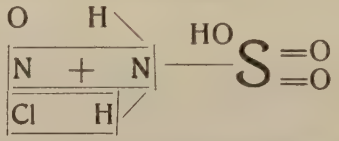
Bei der Amidosulfonsäure handelte es sich im Gegensatz zu den vorhergehenden Ammoniakderivaten um eine Amidoverbindung sauren Charakters, über deren Verhalten gegenüber Nitrosylchlorid sich erst recht nichts Bestimmtes vorhersagen ließ; u. a. lag auch hier wieder, wenn auch mit geringer Wahrscheinlichkeit, die Bildung einer diazoartigen Verkettung zweier N-Atome im Bereich der Möglichkeit.

Das Ausgangsmaterial wurde nach einer etwas modifizierten Vorschrift von *Divers* und *Haga*[1]) dargestellt. In eine kühlgehaltene Lösung von Hydroxylaminsulfat in vier bis fünf Teilen Wasser leitete man zwei Tage lang einen langsamen Strom von Schwefeldioxyd, wobei bereits ein großer Teil der Substanz auskristallisierte. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, die klaren, rhombischen Kristalle auf Ton gelegt, mit wenig Wasser gewaschen

[1]) J. Ch. Soc. 69 (1896), 1639.

und über Schwefelsäure getrocknet. Eine Kontrollanalyse bestätigte die genügende Reinheit der Substanz.

Eine Einwirkung des Nitrosylchlorids auf die kristallisierte Säure war bei Zimmertemperatur kaum zu bemerken, im Wasserbad dagegen war sie in einigen Stunden beendet. Der Gasinhalt der Röhre bestand aus Stickstoff und Salzsäure. Quecksilber überzog sich in Berührung mit dem Gas sofort mit einer schwarzgrauen Haut, so daß bei der Analyse seine Anwendung, wie schon erwähnt, vermieden werden mußte. Die Amidosulfonsäure lieferte bei der Umsetzung mit Nitrosylchlorid Stickstoff, Salzsäure und Schwefelsäure; sie ähnelte in ihrem Zerfall also den früher untersuchten Verbindungen.



$$NH_2 \cdot SO_2 \cdot OH + NOCl \longrightarrow HCl + N_2 + H_2SO_4.$$

Im sog. unschmelzbaren Präzipitat ist im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Amidoverbindungen die NH_2-Gruppe unmittelbar an ein Metall gebunden, das zudem noch eine besondere Befähigung zur Aufnahme von Stickstoffvalenzen sowie zur Komplexbildung aufweist. Aber dieser Körper zeigte ebenfalls keine Neigung, sein Molekül durch Verkettung mit dem Stickstoff des Nitrosylchlorids zu erweitern. Die Reaktion mit flüssigem Nitrosylchlorid war vielmehr so heftig, daß unter starker Erwärmung und Dampfentwicklung teilweise Rotgelbfärbung der weißen Substanz eintrat, wie es ähnlich auch von *Schwarzenbach*[1]) bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Präzipitat beobachtet worden war. Durch einen Kunstgriff gelang es, die Umsetzung so zu mäßigen, daß ein einigermaßen gleichförmiger Verlauf angenommen werden konnte. Gab man nämlich dem Bombenröhrchen eine -förmige Biegung, so konnte man das Nitrosylchlorid ganz auf den Boden bringen und dort einfrieren lassen, während das später eingefüllte Präzipitat in der Biegung des Rohres hängen blieb und so nur dem Angriff des gasförmigen Nitrosylchlorids ausgesetzt war. Unter diesen Bedingungen trat

[1]) B. 8 (1875), 1234.

nur eine ganz geringfügige Temperaturerhöhung ein. Die Substanz verbackte weniger und blieb einheitlich weiß. Trotzdem traten Stickstoff, Stickoxydul und wechselnde Mengen von Stickoxyd auf, was auf weitgehenden Zerfall des Moleküls hindeutete. Nitrosylchlorid im Ueberschuß verwandelte den Röhreninhalt in einen dottergelben Körper, der zum Teil in Nadeln sublimierte. Diese wurden durch geringe Erwärmung farblos und schienen identisch zu sein mit $HgCl_2 \cdot NOCl$. Das würde voraussetzen, daß $HgCl \cdot NH_2$ zunächst in $HgCl_2$ übergeht, das nunmehr den Ueberschuß von Nitrosylchlorid anlagert.

Das Präzipitat wurde nach der Vorschrift von *Vanino*[1]) dargestellt und enthielt, bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 76% Hg gegenüber 79,58% der Theorie. Nach dreimaligem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen bei 110° ergab die Quecksilberbestimmung 79,4%.

Die Reaktion bot im allgemeinen kein klares Bild. Das Ergebnis der Gasanalyse deutete darauf hin, daß mehrere Vorgänge nebeneinander verliefen und sich überdeckten. Anders ließ sich die Tatsache, daß drei verschiedene Gase: Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoff in wechselnden Mengen entstanden, nicht erklären. Ein Teil des Stickstoffs wurde im Rückstand zurückgehalten. Auf welche Art er gebunden war, konnte noch nicht ermittelt werden.

Als letztes dieser Art wurde das schmelzbare Präzipitat $HgCl_2 \cdot 2NH_3$ untersucht, in dem das Ammoniak in koordinativer Bindung erscheint. Zur Darstellung dieser Substanz wurde in einer Bombe Quecksilberchlorid mit flüssigem Ammoniak zusammengebracht und 14 Tage sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit zeigte anfangs zwei Schichten verschieden starker Lichtbrechung, wurde dann aber einheitlich. Bei Abkühlung füllte sie sich mit langen Kristallnadeln[2]). Der Bodenkörper wurde nach und nach dicht und fest. Nach Oeffnen und Abdunsten der Röhre fand sich anstelle der Flüssigkeit eine poröse, krümelige Masse, die nicht analysiert wurde. Der steinharte, spröde Boden-

[1]) Handbuch der präparativen Chemie I, S. 579.

[2]) Vielleicht $HgCl_2 \cdot 12NH_3$, das beim Verdunsten 10 Mol NH_3 abgibt und in $HgCl_2 \cdot 2NH_3$ übergeht; Gmelin V 2, 706.

körper ergab aus 223,6 mg Substanz 171 mg HgS = 65,9% Hg, Theorie 65,65%.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen bestand auch für diesen Versuch wenig Aussicht auf Bildung einer N-N-Bindung. Das Experiment bestätigte diese Vermutung und zeigte, daß das nach der gegenwärtigen Auffassung koordinativ gebundene Ammoniak mit gasförmigem Nitrosylchlorid zwar etwas langsamer reagierte als die Amidogruppe der Verbindung $HgCl{\cdot}NH_2$, daß aber der Zerfall ebenfalls bis zu einfachen Bruchstücken, Stickstoff, Stickoxydul und wenig Stickoxyd, führte.

Die entwickelten Gase stimmten nach Art und Menge nahezu mit den aus schmelzbarem Prizipitat erhaltenen überein, so daß man vermuten könnte, die konstitutionelle Verwandtschaft der beiden Quecksilberamidoverbindungen sei größer, als in den Formeln $Hg\langle^{Cl}_{NH_2}$ u. $HgCl_2{\cdot}2NH_3$ zum Ausdruck kommt. Es ist zwar nicht sicher, daß komplex gebundenes Ammoniak mit Nitrosylchlorid den gleichen Zerfall in Stickstoff, Wasser und Salzsäure erleidet, wie das von freiem Ammoniak zu Beginn dieser Arbeit gezeigt wurde. Doch erscheint es vielleicht zwangloser, statt der komplexen Bindung eine mit Hilfe der Hauptvalenzen aufgebaute Konstitution anzunehmen, etwa $Hg\langle^{NH_2{\cdot}HCl}_{NH_2{\cdot}HCl}$, die die Zusammengehörigkeit mit $HgCl{\cdot}NH_2$ und dem daraus entstehenden $Hg\langle^{Cl}_{NH_2{\cdot}HCl}$ stärker betont.

Die Umsetzungen des Nitrosylchlorids mit Ammoniak und Amidoverbindungen der verschiedensten Art zeigen übereinstimmend keinerlei Nitrosierungs- oder sonstige Anlagerungsvorgänge, wie sie bei organischen Körpern häufig eintreten, sondern stets vollständige Zersetzung bis zu kleinen, an sich stabilen Molekülresten.

Der Versuch, mit Hilfe von Aethylnitrit eine gelindere Einwirkung auf Amidogruppen zu erzielen, schlug fehl. Das unschmelzbare Präzipitat verhielt sich gänzlich indifferent gegen

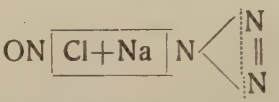
dieses Reagens. Amidosulfonsäure dagegen reagierte mit flüssigem Aethylnitrit unter Braunfärbung, und selbst in Gasform war die Wirkung noch so stark, daß sie wie bei Nitrosylchlorid zur Abspaltung von Stickstoff führte. Das Molverhältnis der reagierenden Stoffe war etwa ein Molekül Amidosulfonsäure auf 3,7 Mol Aethylnitrit.

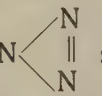
Zur Vervollständigung dieses Bildes und zur Klärung der Frage, ob außer den Halogenwasserstoffsäuren (mit Ausnahme der Jodwasserstoffsäure) und der Perchlor- und Schwefelsäure auch andere einfache, anorganische Säuren zur Bildung von Nitrosylverbindungen befähigt sind, wurde Nitrosylchlorid mit Salzen der in mancher Beziehung dem Chlorwasserstoff verwandten Stickstoffwasserstoffsäure, ferner der Cyanwasserstoff- und Rhodanwasserstoffsäure zusammengebracht, und zwar schienen hierfür die Silbersalze zunächst am geeignetsten zu sein.

Um sich über die Möglichkeit solcher Umsetzungen zu vergewissern, wurde versucht, das bekannte Nitrosylperchlorat aus Silberperchlorat und Nitrosylchlorid darzustellen, was auch ohne Schwierigkeit gelang. Auf eine Isolierung dieser Verbindung mußte allerdings mangels einer geeigneten Trennungsmethode verzichtet werden. Der Verlauf der Reaktion ging aus der Tatsache, daß der vom Nitrosylchlorid befreite Rückstand mit Wasser heftig nitrose Gase entwickelte, sowie aus der quantitativen Bestimmung des Verbrauchs an Silberperchlorat und Nitrosylchlorid und des entstandenen Silberchlorids eindeutig hervor. Die Reaktionsmasse zeigte nicht die Farbe des am Licht geschwärzten Chlorsilbers, sondern einen mehr bräunlich-grauen Ton und gab die letzten Reste des überschüssigen Nitrosylchlorids nur langsam ab. Die Vermutung, daß etwas Nitrosylchlorid von dem Nitrosylperchlorat hartnäckig festgehalten werde, bestätigte sich nicht. Reines $NOClO_4$ nahm bei der Behandlung mit Nitrosylchlorid nur wenig an Gewicht zu, und auch dieses wohl nur infolge Feuchtigkeitsaufnahme. Die Farbe blieb unverändert.

Bei den Aziden kam anstelle des sehr explosiven Silbersalzes das Natriumazid zur Verwendung. Dieses reagierte, wie ein Versuch zeigte, mit Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff unter Gasentwicklung. Zur genaueren Untersuchung des Vorgangs wurde wieder in bekannter Weise eine kleine Bombenröhre

beschickt. Da das käufliche Azid Verunreinigungen enthielt, wurde es in wenig Wasser gelöst, filtriert und mit wenig Alkohol wieder ausgefällt. Ohne Lösungsmittel vollzog sich die Umsetzung mit Nitrosylchlorid unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Von dem entstandenen Gasgemisch ließ sich bei der Temperatur der festen Kohlensäure nichts kondensieren. Die Gasanalyse ergab mit befriedigender Genauigkeit die berechneten Mengen Stickstoff und Stickoxydul, in die sich das hypothetische Nitrosylazid spaltet[1]).



Da bei gewöhnlicher Temperatur kein Zwischenprodukt gefaßt werden konnte, lag der Gedanke nahe, den Versuch bei tieferer Temperatur zu wiederholen. Wenn man ein in Reaktion befindliches Gemisch von Nitrosylchlorid, Lösungsmittel und Natriumazid abkühlte, so mußte sich die Temperatur feststellen lassen, bei der die Gasentwicklung aufhörte. Dann konnte entweder die Reaktion überhaupt zum Stillstand gekommen sein, oder aber sie konnte weiter gehen, ohne daß das primär zu erwartende  sich unter sichtbarer Reaktion zersetzte. Im zweiten Fall hätte Entfärbung der Lösung und Natriumchloridbildung im Bodenkörper eintreten müssen. Der Versuch zeigte indessen, daß schon bei 0° sowohl Gasentwicklung als auch Entfärbung der Lösung praktisch aufhören. Das Nitrosylazid ist also bereits bei der zu der erwähnten Umsetzung nötigen Temperatur nicht mehr beständig.

Die Versuche zur Darstellung von Nitrosylcyanid und Nitrosylrhodanid boten ein besonderes Interesse, weil diese Körper bereits in der Literatur erwähnt sind, ihre Existenz jedoch nicht mit Sicherheit durch Reindarstellung nachgewiesen wurde. Die Bemühungen, aus Cyankalium und Nitrosylchlorid Nitrosylcyanid zu erhalten, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis. Die quan-

[1]) Diese Art der Spaltung ist bereits von Thiele (B. 41, 2683) qualitativ bei der Umsetzung mit Nitrit festgestellt und von Sommer und Pincas (B. 48, 1833) quantitativ bestätigt worden.

titative Analyse des festen Röhreninhaltes wurde nach einigen vergeblichen Versuchen aufgegeben, da nicht nur die trockene Masse sich grau-braun verfärbt hatte, sondern auch die mit Essigsäure angesäuerte Lösung dunkle Flocken abschied, wenn man sie zum Vertreiben des unverbrauchten Cyanwasserstoffs erwärmte. Da außerdem auch das gasförmig gefundene Cyan nicht dem Verbrauch an Nitrosylchlorid entsprach, so ist man wohl berechtigt, eine unkontrollierbare Polymerisation des in Freiheit gesetzten Cyans, etwa zu dem dunkel gefärbten Paracyan, anzunehmen, wozu dieser Körper ja besonders neigt. Der Rückstand entwickelte mit einigen Tropfen Wasser etwas Gas, augenscheinlich Cyanwasserstoff; denn ein Tropfen Silbernitratlösung über das sich lösende Pulver gehalten, wurde weiß von Silbercyanid. In der Lösung entstand auf Zusatz von Ferrosulfat und Ansäuern mit Salzsäure ein Niederschlag von Berliner Blau, der wohl darauf zurückzuführen ist, daß ein Teil des Eisens durch Nitrit oxydiert wird und sich mit dem aus Cyankalium und Ferrosulfat entstandenen Ferrocyankalium umsetzt. Außerdem verpufften einzelne Partikelchen der Masse in der Flamme, zeigten also explosive Eigenschaften, wie sie *Hasenbach*[1]) bei einem Produkt beobachtet hat, das er aus Cyan mit „Untersalpetersäure" (d. h. NO_2) in Form von weißen, seidenglänzenden Nadeln erhalten haben will. Die Natur der verpuffenden Substanz ist jedoch noch völlig ungeklärt. Auch ist es ungewiß, ob tatsächlich ein Zusammenhang mit dem von *Hasenbach* beschriebenen, explosiven Körper besteht. Zudem dürfte die in der Literatur angegebene Methode zur Darstellung dieses spontan zerfallenden Produktes wie auch die Auffassung, daß es sich dabei um Nitrosyl- (oder Nitryl-) cyanid handele, berechtigtem Zweifel begegnen. Nach Hasenbach vereinigt sich nämlich Cyan bei höherer Temperatur (d. h. im rotglühenden Rohr) mit „Untersalpetersäure" zu den oben genannten weißen Kristallnadeln, die ohne erkennbare Ursache sehr heftig detonieren. Es ist jedoch wenig wahrscheinlich und widerspricht der allgemeinen Erfahrung, daß ein Stoff, der als unbeständig und explosiv bezeichnet werden muß, sich im stark erhitzten Rohr gebildet haben sollte. In der Tat konnten wir bei einer Nachprüfung dieses Versuchs weder aus Stickoxyd

[1]) J. B. 1871, 238.

noch aus stark stickstoffdioxydhaltigen, nitrosen Gasen einen festen Körper erhalten, wenn wir sie mit Cyan gemischt durch ein rotglühendes Rohr leiteten. Kühlung der abziehenden Gase lieferte im ersten Fall weißes, festes Cyan, im zweiten ein blaues, ebenfalls festes Kondensat, das sich bei Zimmertemperatur restlos wieder verflüchtigte und wahrscheinlich nur unveränderte Ausgangsstoffe enthielt. Aus den bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Cyankalium beobachteten Erscheinungen (zu wenig Cyan und Stickoxyd, Verpuffen des Rückstandes) darf man also noch nicht auf die Bildung von Nitrosylcyanid schließen, zumal da auch beim Ueberleiten von Stickoxyd über festes oder flüssiges Cyan augenscheinlich keine der Bildung von Nitrosylchlorid analoge Reaktion eintrat. Es ist denkbar, daß der aus Cyankalium und Nitrosylchlorid erhaltene Rückstand trotz Evakuierens noch Spuren von Nitrosylchlorid enthält, das mit Wasser sofort salpetrige Säure und Salzsäure bildet. Das Schäumen ließe sich dann durch freiwerdende Stickoxyde und Blausäure erklären. Unerklärlich bleibt, daß in dem ursprünglich in der Röhre vorhandenen Gasgemisch nicht nur das Cyan, sondern auch das Stickoxyd in gänzlich unzureichender Menge gefunden wurde, obwohl gerade dieses, selbst bei Polymerisation des Cyans, in voller Menge hätte erhalten werden müssen. Ob hier ein ähnlicher Vorgang sich abspielt wie die Aufnahme von Sauerstoff durch Cyankaliumlösung[1]), ist vorläufig nicht zu entscheiden. Die Entstehung von Stickstoff legt jedoch die Vermutung nahe, daß die Nitrosogruppe in statu nascendi durch Cyan reduziert worden ist.

Das Nitrosylrhodanid ist, wenn auch nicht in Substanz, so doch mit hoher Warscheinlichkeit in Lösung, bereits 1919 von *Söderbäck*[2]) dargestellt worden. Gelegentlich seiner „Studien über das freie Rhodan" versuchte er u. a. auch durch Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung aus Rhodankalium Rhodan frei zumachen, analog der Abscheidung von Jod aus Jodiden. Dabei erhielt er eine tiefrot gefärbte Lösung, die sich in kurzer Zeit unter Stickoxydentwicklung wieder entfärbte. Die färbende Substanz ließ sich mit nicht wässrigen Lösungsmitteln ausschütteln. Auch in diesen zerfiel sie bei gewöhnlicher Temperatur alsbald unter Ab-

[1]) Gmelin I 3, 741.
[2]) A. 419, 298 (1919).

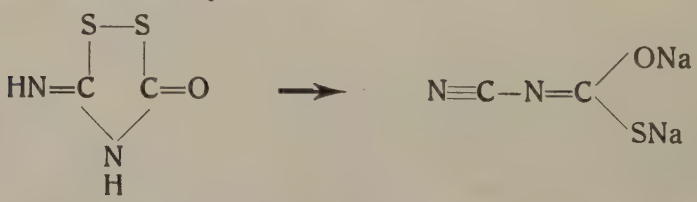
gabe von Stickoxyd, während sie in Eiskochsalzmischung unverändert blieb. Eine Lösung des Stoffes in Schwefelkohlenstoff wurde von Ferrosulfatlösung entfärbt unter Bildung der schwarzbraunen Stickoxydverbindung des Ferrosulfats. Aus Kuprorhodanid entstand unter Entfärbung der Lösung schwarzes Kuprirhodanid; Alkalien bildeten Nitrit und Rhodanid, Ansäuern stellte die Rotfärbung wieder her. Aus Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff und Silberrhodanid ließ sich ebenfalls eine rotbraun gefärbte Lösung erhalten, die bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft Stickoxyd entwickelte, bei 17° jedoch stundenlang beständig war und im übrigen alle Reaktionen der vorher beschriebenen Lösungen aufwies. *Lecher* und *Graf*[1]) erhielten aus Rhodanwasserstoffsäure in Aether und Aethylnitrit eine ähnliche Lösung, an der sie jedoch schon von — 60° an Stickoxydentwicklung beobachteten. Da auch beim Einleiten von gekühltem Stickoxyd in eine Rhodan-Schwefelkohlenstofflösung sich angeblich die gleichen Farberscheinungen zeigten, was von *Lecher* und *Siefken*[2]) bestritten wird, ist man wohl berechtigt anzunehmen, daß Söderbäck tatsächlich Lösungen von Nitrosylrhodanid in Händen gehabt hat, deren charakteristische Färbung übrigens schon 1852 von *Besnou*[3]) und 1865 von *Davy*[4]) beobachtet worden sind. Man hätte es nach der Beschreibung Söderbäcks also mit einem höchstens bei tiefen Temperaturen beständigen Körper zu tun. Wenn trotzdem unser Versuch, aus Rhodankalium und Nitrosylchlorid Nitrosylrhodanid darzustellen, zunächst bei gewöhnlicher Temperatur angesetzt wurde, so geschah das, um ihn in Parallele zu stellen zu den vorhergehenden Versuchen und in der Hoffnung, den Zerfall näher kennen zu lernen.

Trocknes Rhodankalium färbte sich in Berührung mit Nitrosylchlorid augenblicklich intensiv gelb, im Verlauf einiger Tage vertiefte sich die Farbe bis rot-gelb. Die äußere Form der Rhodanidkriställchen blieb dabei anscheinend größtenteils erhalten. Der Gasinhalt der Röhre bestand praktisch nur aus der erwarteten Menge Stickoxyd, so daß man mit Sicherheit eine glatte Umsetzung

[1]) B. 59 II, 2601.
[2]) ebenda.
[3]) J. 1852, 439; zit. nach Söderbäck.
[4]) Phil. Mag. (4) 30, 228 (1865), zit. nach Lecher.

nach $KSCN+NOCl \longrightarrow KCl+NO+(SCN)$ annehmen konnte. Da außer Stickoxyd keine nennenswerten Mengen anderer Gase vorhanden waren, mußte das freigewordene Rhodan in polymerisierter Form im festen Rückstand vorhanden sein. Söderbäck, der zuerst das freie Rhodan rein dargestellt hat, berichtet über dessen Polymerisationsfähigkeit, daß die hellgelbe Flüssigkeit sich bei Zimmertemperatur sehr rasch dunkel färbt, unter Erhitzung einen gelben Rauch ausstößt und sich dabei in einen ziegelroten, amorphen Körper verwandelt. Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtete schon *Liebig,* als er über eine Schmelze von Rhodankalium Chlorgas leitete. Auch Lösungen von Rhodan in nicht wässrigen Lösungsmitteln (dargestellt aus Brom und Rhodanid) liefern nach Söderbäck amorphe Abscheidungen von gelber bis gelbroter Farbe.

Um den von uns erhaltenen Körper als Rhodan zu identifizieren, wurde der Röhreninhalt bis zum Verschwinden der Silbernitrat- und Eisenchloridreaktion mit kaltem Wasser ausgewaschen, um Chlorkalium und unverbrauchtes Rhodankalium zu beseitigen. Der rote Rückstand selbst war in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich. Natronlauge löste ihn in der Wärme unvollkommen zu einer trüben gelben Flüssigkeit, die auf Zusatz von Säure gelbe Flocken von höherem Schwefelgehalt als dem des Rohproduktes ausfallen ließ und gleichzeitig Schwefelwasserstoffgeruch entwickelte. Der Vorgang ist vielleicht unter Benutzung der Söderbäckschen Anschauungen so zu erklären, daß ein Teil der Substanz beim Auswaschen oder auch unter dem Einfluß der Natronlauge Wasser aufnimmt, wobei Rhodanhydrat $(SCN)_2 \cdot H_2O$ entsteht, das von Söderbäck durch Hydrolyse von $(SCN)_2 \cdot 2HCl$ erhalten worden ist. Dieser Körper, dem man zyklische Struktur zuschreibt, spaltet mit



Natronlauge Schwefel ab und geht in ein Salz der Cyanamidothiokohlensäure über, das seinerseits wieder Schwefel löst und viel-

leicht die Erhöhung des Schwefelgehaltes des beim Ansäuern ausfallenden Niederschlages sowie den Schwefelwasserstoffgeruch verursachen könnte. Reinigung des Rohproduktes durch Destillation war nicht möglich, da der Körper nicht schmolz, sondern sich unter Abgabe von Schwefel zersetzte. Der Rückstand bildete ein grau-braunes Pulver, das nicht näher untersucht wurde. Da weitere Reinigung nicht möglich war, wurde die ausgewaschene Substanz getrocknet und analysiert. Der eigenartig stechende, dumpfe Geruch, der sich an dem Rohprodukt bemerkbar machte, war auch nach dem Waschen noch nicht völlig verschwunden. Er trat bei Ansätzen, die frühzeitig aufgearbeitet wurden, stärker in Erscheinung als bei solchen, die längere Zeit verschlossen gestanden hatten und scheint eine Eigentümlichkeit des freien Rhodans zu sein. Die Analyse stimmte mit den für $(SCN)_x$ berechneten Werten nur teilweise überein, weil, abgesehen von zu niedrigen Schwefelwerten, auch immer so viel Wasser gefunden wurde, daß man auf $(HSCN)_x$ hätte schließen können[1]). Da aber die Ausgangsstoffe, vorausgesetzt, daß das Rhodankalium völlig trocken war, keinen Wasserstoff enthielten, so mußte entweder diese Voraussetzung nicht zutreffen oder ein Teil des Waschwassers mechanisch oder chemisch zurückgehalten worden sein. Um völlige Trockenheit des Rhodankaliums zu gewährleisten, wurde eine Probe in einem langen Wägeröhrchen im Schwefelsäurebad bei 140° im Vakuum getrocknet, bis Gewichtskonstanz eingetreten war. Eine Schwefelbestimmung bestätigte die Reinheit der Substanz. Mit dem so vorbereiteten Material wurde ein neuer Versuch angesetzt. Im Gas fand sich keine Spur Salzsäure, was als weiterer Beweis für Trockenheit gelten kann, da Wasser mit Nitrosylchlorid sofort Salzsäure liefert. Bei der Verbrennung des kalt gewaschenen und scharf getrockneten Rückstandes wurden wieder, wenn auch geringere, Wasserstoffmengen festgestellt, die also nur durch das Auswaschen hineingekommen und irgendwie festgelegt sein konnten. Der Wert für Schwefel blieb immer noch um etwa 5% hinter der Theorie zurück; ob er teilweise durch Sauerstoff ersetzt werden kann u. ersetzt worden ist, mag dahingestellt bleiben. Ein ganz geringer Teil des Schwefels wird vermutlich dadurch verbraucht, daß der in der Röhre enthaltene Luftsauerstoff etwas Stickoxyd zu Stick-

[1]) Hinweis auf Wasserstoffgehalt: A. 419, S. 234.

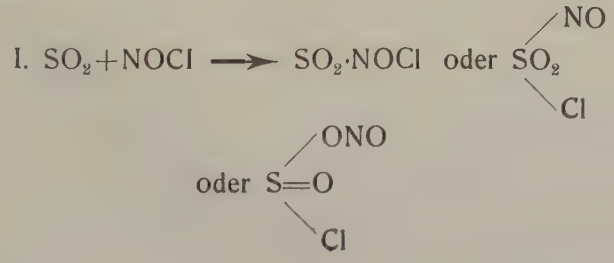
stoffdioxyd oxydiert, das seinerseits eine geringe Menge Schwefel in Schwefelsäureanhydrid verwandelt. In Gegenwart von Stickstoffoxyden bildet sich daraus entweder mit Spuren von Wasser Nitrosylschwefelsäure oder, da die Ausgangsstoffe ja nach Möglichkeit getrocknet waren, ohne Wasser eine Art gemischtes Anhydrid von schwefliger und salpetriger Säure (vgl. Anlagerung von Stickoxyd an Schwefeltrioxyd am Schluß der Arbeit). Jedenfalls fand sich an der Wand der Bombenröhre meist ein dünner, weißer Beschlag, der bei einer größeren Röhre besonders stark war und mit Wasser unter Entwicklung brauner Gase reagierte. Für die fehlenden 5% Schwefel kann diese Reaktion natürlich nicht in Betracht kommen. Insgesamt zeigte die Analyse dasselbe Bild wie die von Söderbäck angegebenen Resultate. Augenscheinlich liegt hier ein polymerisiertes Rhodan von nicht ganz konstander Zusammensetzung vor, das sich unter dem Einfluß des Waschwassers noch nachträglich teilweise verändert. Erwähnt sei noch, daß sich in einer nach *Carius* zur Analyse der roten Substanz angesetzten Röhre in der grünlichen Reaktionsflüssigkeit einige, mehrere Millimeter lange, dünne, farblose Nadeln fanden, die unschmelzbar waren, beim Erhitzen einen weißen Beschlag lieferten und nur in Alkali in Lösung gingen. Zu einer Analyse reichte die Substanz nicht aus.

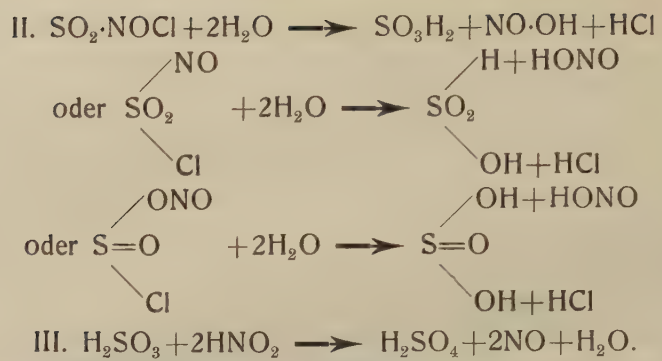
Um festzustellen, bei welcher Temperatur die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Rhodankalium beginnt, wurde eine tief gekühlte Lösung von Nitrosylchlorid in Aether mit Rhodankalium versetzt und langsam erwärmt. Bei -10 bis -8^0 fing das weiße Salz an, sich rot zu färben. Bei 0^0 (nach Lecher schon bei 60^0) setzte jedoch schon langsame Zersetzung ein und bei $+10^0$ war die Stickoxydentwicklung bereits sehr lebhaft. Das Temperaturintervall, innerhalb dessen das Nitrosylrhodanid einigermaßen beständig zu sein schien, beschränkte sich also auf wenige Grade. Trotzdem bestand eine gewisse Wahrscheinlichkeit, es vorübergehend aus Rhodankalium und Nitrosylchlorid isolieren zu können. Leitete man bei -5^0 Nitrosylchlorid über trockenes Rhodankalium, so entstand kein flüssiges oder gasförmiges Nitrosylrhodanid, wie man hätte erwarten können, sondern es kondensierte sich nur etwas überschüssiges Nitrosylchlorid. Das Rhodankalium färbte sich intensiv gelb und hinterließ nach dem Auswaschen eine ölige Substanz, die sich ganz in der von Söderbäck beobachteten Weise,

spontan oder bei Berührung mit einem heißen Glasstab, unter Rauchentwicklung in ein ziegelrotes festes Produkt umwandelte, also freies Rhodan darstellte. In Abwesenheit von Lösungsmitteln entsteht augenscheinlich aus Nitrosylchlorid und Rhodankalium selbst bei —5° kein Nitrosylrhodanid, sondern direkt Stickoxyd und Rhodan, während in Lösung der Zerfall einige Zeit hintangehalten werden kann.

Das Nitrosylchlorid ist also imstande, den Säurerest der Azide, Cyanide, Rhodanide und Perchlorate zu verdrängen und durch Chlor zu ersetzen. Eine Vereinigung der verdrängten Säurereste mit der Nitrosogruppe konnte bisher unter normalen Temperaturen nur bei dem Perchlorat, bei tieferer Temperatur nur bei dem Rhodanid, und zwar in Gegenwart eines Lösungsmittels beobachtet werden.

Zur Prüfung der Anlagerungsfähigkeit von Nitrosylchlorid, Stickoxyd und Cyan wurden ferner noch einige Versuche mit Schwefeldioxyd und -trioxyd unternommen. Ein eingeschmolzenes Gemisch von etwa gleichen Teilen Nitrosylchlorid und Schwefeldioxyd zeigte in den ersten Tagen keinerlei Veränderung, sondern bildete eine homogene rote Flüssigkeit. Nach einer Woche erschienen an den Wänden kleine Kristallpartikelchen, die sich noch etwas vergrößerten, dann aber Monate hindurch unverändert blieben. Nach dem Verdampfen der unverbrauchten Ausgangsstoffe blieb in der Röhre eine sehr geringe Menge einer gelblich bis weiß gefärbten kristallinen Substanz zurück, die mit Wasser unter Gasentwicklung reagierte. Die Lösung machte aus Jodkalium Jod frei, gab mit Silbernitrat Chlorsilber und mit Bariumchlorid den Sulfatniederschlag. Sie enthielt also Schwefelsäure, salpetrige Säure und Salzsäure. Schweflige Säure konnte nicht mehr nachgewiesen werden. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich folgendermaßen:





Ueber die Konstitution des Additionsproduktes läßt sich nichts Sicheres sagen. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß es als Nitrososulfurylchlorid oder Nitrosylsulfinsäurechlorid anzusehen ist, je nachdem man die unsymmetrische oder die symmetrische Form der schwefligen Säure zugrunde legt.

Da die Anlagerung von Nitrosylchlorid an Schwefeldioxyd, wenn auch in geringem Umfang, so doch ohne Schwierigkeit zu einem kristallinen Produkt führte, bestand Aussicht, aus Schwefeltrioxyd und Nitrosylchlorid das analoge Derivat der Schwefelsäure zu erhalten. Durch Vereinigung von asbestförmigem Schwefelsäureanhydrid mit einem Ueberschuß von Nitrosylchlorid erhielt man nach Abpumpen des unverbrauchten Restes eine feste, weiße Masse, die, wie aus den Gewichtsverhältnissen und der Analyse hervorging, durch Verbindung molekularer Mengen der Ausgangsstoffe entstanden war. Der Körper schmilzt, anscheinend unter teilweiser Zersetzung, zu einer grünlichgelben Flüssigkeit und reagiert sehr energisch mit Wasser, wobei Stickoxyd entweicht. In Analogie zu dem aus Schwefeldioxyd erhaltenen Produkt könnte man diese Verbindung als das Chlorid der Nitrosylschwefelsäure bezeichnen. Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der das Schwefeltrioxyd, im Gegensatz zum Dioxyd, Nitrosylchlorid in das Molekül aufnimmt. Diese Reaktionsfähigkeit veranlaßte uns zu dem Versuch, Stickoxyd für sich allein auf Schwefelsäureanhydrid einwirken zu lassen, mit der Absicht, im Nitrosylschwefelsäurechlorid auch das Chloratom durch die Nitrosogruppe zu ersetzen und so zu einem gemischten Anhydrid der schwefligen und salpetrigen Säure zu gelangen. Auch die Möglichkeit, auf diese Weise vielleicht die Natur des in den Rhodan-

kaliumröhren beobachteten, weißen Beschlages aufklären zu können, verdiente Beachtung. Leitete man in einer kleinen Bombenröhre bei Handwärme ohne besondere Vorsicht trockenes Stickoxyd über festes Schwefeltrioxyd, so verflüssigte sich dieses teilweise. Da gleichzeitig viel Substanz in weißen Nebeln entwich, wurde der obere Teil der Röhre gekühlt, was jedoch nur bei langsamem Einleiten Erfolg hatte. Der Versuch wurde deshalb nach einer Viertelstunde unterbrochen, obwohl noch überschüssiges Anhydrid vorhanden war. Gab man nun tropfenweise Wasser in die Röhre, so war die entstehende Lösung zunächst noch farblos. Bei etwa $^1/_2$ ccm wurde die Flüssigkeit plötzlich tief violett-blau, dann langsam wieder farblos. Bei weiterer Verdünnung entwickelten sich Stickoxyde, und die Uebergangszone von der oberen, verdünnten Lösung zur unteren konzentrierten färbte sich blau-grün. Wegen Zeitmangels mußte die quantitative Untersuchung des Vorgangs, die mit Rücksicht auf die Flüchtigkeit und Empfindlichkeit der Substanzen besondere Sorgfalt erforderte, auf später verschoben werden. Das Gleiche gilt für die Einwirkung von Cyan auf Schwefeltrioxyd, die wegen der gegenüber Stickoxyd bewiesenen Reaktionsträgheit des Cyans geprüft werden sollte. Es entstand dabei ein leicht schmelzender, weißer Körper, der mit Wasser lebhaft unter Bildung weißer Nebel reagierte und einen weißen Bodensatz von mikroskopisch kleinen Kristallnädelchen absetzte, wie sie auch beim Eindampfen der überstehenden Lösung in winzigen Büschelchen ausfielen. Mit Silbernitrat gab die wässrige Lösung nur eine geringe Trübung.

Zusammenfassung.

1) Das von *Refomatsky* angegebene Verfahren liefert kein Nitrylchlorid.

2) Nitrosylchlorid läßt sich über die Additionsverbindung $HgCl_2 \cdot NOCl$ rein darstellen.

3) Es wird eine Methode zur Entnahme und Untersuchung von Gasen aus Bombenröhren beschrieben.

4) Nitrosylchlorid reagiert energisch mit Ammoniak, Hydroxyl-

lamin, Hydrazin und den Salzen dieser Basen unter Zerfall der Moleküle in kleine Bruchstücke, wie Stickstoff, Stickoxydul Stickoxyd, Wasser und Säuren.

5) Amidosulfonsäure, schmelzbares und unschmelzbares Präzipitat zeigen ebenfalls mit Nitrosylchlorid weder Nitrosierung noch Diazotierung, sondern zerfallen wie die vorher genannten Körper.

6) Nitrosylchlorid ersetzt in den Perchloraten, Aziden, Cyaniden und Rhodaniden das Säureion durch Chlor. Bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt sich die Nitrosogruppe nur mit dem Anion der Perchlorsäure, bei tiefer Temperatur augenscheinlich auch mit dem der Rhodanwasserstoffsäure.

7) Nitrosylchlorid vereinigt sich mit Schwefeldi- und trioxyd zu festen Verbindungen. Stickoxyd und Cyan scheinen mit Schwefelsäureanhydrid in ähnlicher Weise zu reagieren.

Praktischer Teil.

Um bei der ungenauen Angabe der von *Reformatsky* gewählten Versuchsbedingungen Zufallsergebnisse nach Möglichkeit auszuschließen, wurde die fragliche Substanz mehrere Male unter wechselnden Bedingungen dargestellt.

I. Man ließ bei ca 40° 70 ccm Phosphoroxychlorid in 75 ccm einer schwach gelblich gefärbten, konz. Salpetersäure eintropfen. Die Temperatur steigerte sich bei der Reaktion rasch und wurde ab und zu durch Einwerfen von Eis in das Wasserbad etwas gemäßigt. Die Hauptreaktion vollzog sich zwischen 50 und 70°. Es kondensierte sich eine rubinfarbene, leicht bewegliche Flüssigkeit (Dampf bräunlichgelb), die im Kohlensäureschnee-Aetherkühlbad teilweise erstarrte. Ihr Siedepunkt änderte sich ständig mit fortschreitender Vergasung von etwa —24° bis +15°. Um eine grobe Trennung der zweifellos nicht einheitlichen Substanz zu erreichen, wurde der bei —70° flüssig bleibende Anteil abgegossen und gesondert im Einschmelzrohr aufbewahrt. Zur Analyse saugte man mit der Pumpe aus dem gekühlten Vorratsgefäß eine geeignete Menge in ein ebenfalls stark gekühltes, beiderseits zu Kapillaren

ausgezogenes U-Röhrchen, das sofort zugeschmolzen wurde. Die gewogenen Röhrchen wurden (ähnlich wie von *Landolt*[1]) angegeben), in einer weithalsigen Flasche von 125 ccm Inhalt mit Schliffstopfen in Gegenwart von Wasser durch Schütteln zertrümmert. Die Glassplitter konnten durch Abfiltrieren und Veraschen des Filters bestimmt werden. Später wurde das Substanzgewicht durch Wägung der Röhrchen vor und nach der Füllung (einschl. der abgeschmolzenen Spitzen) ermittelt. In Wasser sollte die Zersetzung erfolgen nach dem Schema: $NO_2Cl + H_2O \longrightarrow HCl + NO_2OH$. Um mit einer Probe für Salz- und Salpetersäurebestimmung auszukommen, wurde zunächst versucht, das Cl' mit Silbersulfat und NO_3' mit Nitron zu bestimmen. Es erwies sich jedoch als zweckmäßiger, von etwas größeren Substanzmengen auszugehen und die Lösung im Meßkolben auf 100 ccm aufzufüllen, wovon jeweils 25 bis 30 ccm zu Einzelbestimmungen verwandt wurden.

674,0 mg, 1304,6 mg, 759,6 mg des flüssigen Anteils ergaben 1432,0 mg, 2713,2 mg, 1495,8 mg Chlorsilber, entsprechend 52,6%, 51,5%, 48,7% Chlor.

446,6 mg, 337,4 mg, 449,2 mg des erstarrten Anteils lieferten 336,3 mg, 273,2 mg, 358,0 mg Chlorsilber, entspr. 18,6%, 20,0%, 19,7% Chlor.

Sowohl das feste als auch das flüssige Produkt weicht erheblich von dem theoretisch für Nitrylchlorid berechneten Chlorwert von 43,5% ab. Die mangelhafte Uebereinstimmung der einzelnen Werte ist wohl darauf zurückzuführen, daß während der Probeentnahme unkontrollierbare Mengen der leichter flüchtigen Bestandteile abdestillierten.

II. Phosphoroxychlorid und Salpetersäure wurden in den angegebenen Mengenverhältnissen bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegeben und dann erst langsam erwärmt. Die Hauptreaktion begann bei 48—52°. Bei 63° kondensierten sich im Ansatzrohr des Kolbens hellgelbe Tröpfchen. Während der stärksten Reaktion zeigte das Thermometer 70—75°. Die Gesamtdauer betrug eine Stunde. Die bei der Temperatur des Leitungswassers kondensierten Tropfen wurden durch einen Schlangenkühler mit vorgelegtem Destillierkölbchen aufgefangen, durch dessen Ansatz-

[1]) A. 116, 177.

rohr das Hauptprodukt in ein mit Kohlensäureschnee-Aether gekühltes Einschmelzrohr gelangte. Die Fraktionierung erfolgt durch mehrmaliges Ausfrieren. Das flüssige Produkt enthielt 56% Chlor (328,2 mg Subst.: 751,2 mg AgCl = 56,6% Chlor). Der feste Körper ergab um so weniger Chlor, je öfter man ihn ausfror. Eine Probe wurde im U-Röhrchen über Glaswolle abgesaugt, mehrmals bis zum beginnenden Schmelzen erwärmt, abgesaugt und wieder gekühlt. Die zurückbleibende, hellgelbe Substanz enthielt 1% Chlor (253,3 mg Sbst.: 10,1 mg AgCl = 1% Chlor), konnte also nach ihren übrigen Eigenschaften mit Nitrosylchlorid verunreinigtes Stickstofftetroxyd sein.

III. In langsam erwärmte, rauchende Salpetersäure tropfte von 29° an Phosphoroxychlorid ein; zwischen 40—53° gingen größere Mengen der zu untersuchenden Substanz über. Bei 60—63° trat, wie auch bei früheren Versuchen, Schaumbildung ein, weil das Reaktionsgemisch durch die entstandene Phosphorsäure so schwer und ölig wurde, daß die Tonscherben mit den anhaftenden Bläschen schwammen und der Schaum nur langsam zerfiel. Die Reaktion wurde hier unterbrochen. Die Kondensation des Rohproduktes erfolgte bei diesem und dem nächsten Versuch in einem mit Ansatzrohr versehenen Einschmelzrohr, das sich einerseits bequem im Weinhold-Gefäß kühlen ließ, andererseits ohne Umfüllen eine fraktionierte Destillation ermöglichte. Durch langsames Abdunstenlassen erhielt man eine Reihe von Proben zwischen −24° und +15°. Die Flüssigkeit neigte, da die Siedesteinchen infolge der tiefen Temperatur unwirksam waren, sehr zu Siedeverzug und kühlte sich trotz häufigen Schüttelns nach Ueberhitzung und heftigem Aufsieden wieder ab, so daß die Temperaturangaben etwas ungenau blieben. Es zeigte sich auch, daß das Thermometer tief in die Flüssigkeit eintauchen mußte; im Dampfraum war die Temperatur wesentlich höher.

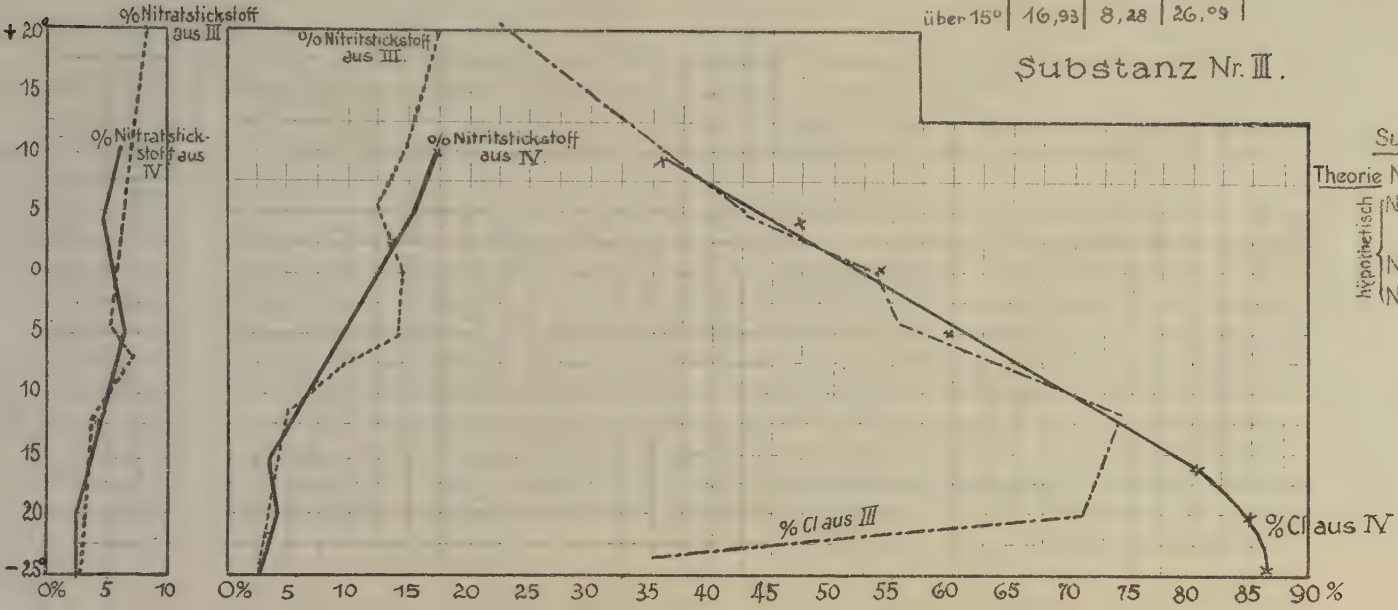
Zur Bestimmung von Salpetersäure und salpetriger Säure nebeneinander, die außer aus dem hypothetischen Nitrylchlorid und aus Nitrosylchlorid auch beide gleichzeitig aus Stickstofftetroxyd entstehen können, diente von jetzt ab die Nitrat-Nitrit-Methode von *Strecker*. Bei der Analyse der Fraktionen von 0° an aufwärts entstand im Zertrümmerungsgefäß, das etwa 30 ccm kohlendioxydfreie, 5prozentige Natronlauge enthielt und zur Vermeidung von Oxydation mit Stickstoff gefüllt war, ein bemerkenswerter Gas-

Siedep. t°	Nitrit % N	Nitrat % N	% Cl	
−24°	2.30	2.25	36.50	ohne Harnstoff bestimmt
−20°	3.28	2.56	85.20	
−16°	3.80	3.71	80.32	
− 5°	10.54	6.60	59.36	59.66
0°	12.82	5.43	53.45	
+ 3.5°	15.02	5.03	47.82	
+ 9.5°	16.95	5.79	36.82	

Substanz Nr. IV.

S. P. t°	Nitril % N.	Nitrat % N	% Cl
−24°	2.09	2,04	34,48
ca −20°	3,08	2,94	70,45
−12°	5,36	4,38	74,20
− 7°	8,97	6,88	63.01
− 4°	12,79		56,0
	12.73	5,36	
−1 bis 0°	13,88	5,47	53,37
+5 bis 6°	11,87	6,23	42,06
8 bis 9°	13,71	6,46	38,0
11 bis 13°	15,04	7,18	33,57
über 15°	16,93	8,28	26,09

Substanz Nr. III.



Subst.	% Cl.
Theorie NOCl	54,16
hypothetisch NO_2Cl	43,53
hypothetisch $NOCl_2$	70,21
hypothetisch $NOCl_3$	78,0

druck. Beim Oeffnen färbte sich das Gas braun; es bestand also ganz oder größtenteils aus Stickoxyd, das entweder in dem Analysenmaterial gelöst oder durch Selbstoxydation entstanden war.

Die einzelnen Analysenergebnisse der Fraktionen von Substanz III und IV sind in der Tabelle enthalten und auch graphisch dargestellt. Es sei dabei auf die bereits früher erwähnte Unsicherheit der Stickstoffprozente hingewiesen. Die Chlor-, Nitrat- und Nitritwerte ändern sich ständig mit steigender Verdampfungstemperatur, wie es bei einem aus verschiedenen Stoffen zusammengesetzten Gemisch zu erwarten ist.

IV. Das aus rauchender Salpetersäure und einem Teil des vorgeschriebenen Phosphoroxychlorids bestehende Reaktionsgemisch erwärmte sich anfangs rasch auf 50°. Nachdem durch starke Eiskühlung die allzu heftige Reaktion fast zum Stillstand gebracht worden war, stieg die Temperatur unter Zutropfen von Phosporoxychlorid allmählich wieder von 22° auf 50° unter langsamem Absieden der roten Flüssigkeit, dann durch Erwärmen auf 65°. Hier wurde unterbrochen. Die Ausbeute aus 75 ccm Salpetersäure und 70 ccm Phosphoroxychlorid betrug etwa 55 ccm. Bei Abkühlung von Zimmertemperatur auf —70° kontrahierte sich die Substanz sehr stark. Aus diesem Rohprodukt wurde nochmals der chlorarme, feste Körper isoliert durch Ausfrieren und Verdampfen der leichter flüchtigen, roten Flüssigkeit im Vakuum. Aus 116,5 mg Sbst. erhielt man 1,9 mg AgCl=0,4% Cl, ferner $30{,}8 \cdot {}^1/_2 = 15{,}4$ ccm N_2 und 30,3 ccm NO bei 13° und 725 mm Hg. Dem gefundenen Chlor entspricht 0,9 mg NOCl. Subtrahiert man dieses von der angewandten Substanzmenge und setzt die gemessenen Gasvolumina in Beziehung zu dem verbleibenden Rest, so findet man 15,2% Nitritstickstoff und 15,0% Nitratstickstoff. Der feste Körper enthält demnach 0,74% NOCl als Verunreinigung. Stickstofftetroxyd enthält theoretisch 30,45% Stickstoff und bildet daraus mit Wasser zur Hälfte Nitrat und Nitritstickstoff. Damit war der ausgefrorene Körper, der auch äußerlich festem Stickstofftetroxyd glich, als solches erkannt. Er war verunreinigt durch geringe Mengen Nitrosylchlorid, die auch den Schmelzpunkt von —12° unscharf machten.

Das den Druck im Zertrümmerungsgefäß hervorrufende Stickoxyd wurde nur in einem Fall gemessen durch langsames Ein-

leiten einer gewogenen Menge Substanz in eine mit starker Kalilauge gefüllte, umgekehrt in eine gleiche Lösung eintauchende Bürette. Das U-Röhrchen erhielt zu diesem Zweck eine lange, unten umgebogene Kapillare, die innerhalb der Bürettenöffnung abgebrochen werden konnte, nachdem durch Kühlung der Ueberdruck vorübergehend beseitigt war. 388,1 mg einer bei $+8^0$ abdestillierten Probe lieferten bei 16^0 und 740 mm Hg (abgelesen bei 18^0) 26,4 ccm NO=8,2%.

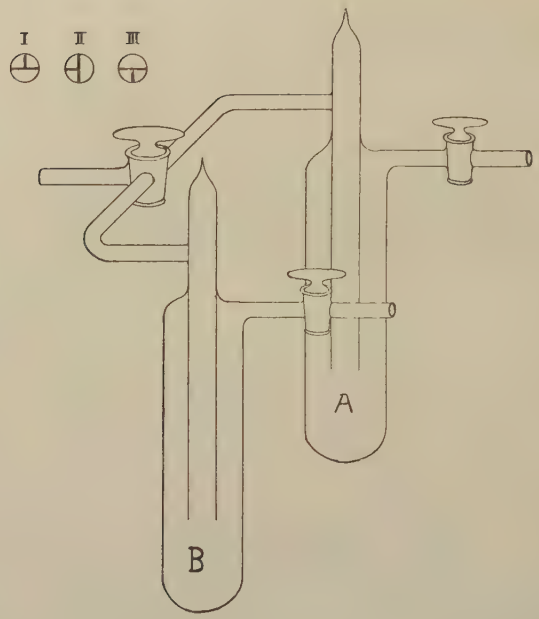
In einer mit Natronlauge umgesetzten Probe wurde ferner Hypochlorit nachgewiesen, was das Vorhandensein von freiem Chlor in der Substanz bestätigte.

Zur Reindarstellung des Nitrosylchlorids benutzten wir die Vereinigung von Chlor und Stickoxyd, da bei dieser Methode praktisch nur die Ausgangsstoffe als Verunreinigungen zu befürchten waren. Das Chlor wurde einer Bombe entnommen, dreimal mit Permanganatlösung gewaschen, um etwa vorhandene Salzsäure zu zerstören und in drei aneinander geschmolzenen Waschflaschen über Schwefelsäure getrocknet. Das Stickoxyd entstand in einem mit Stickstoff gefüllten Kolben aus Kupferspänen und Salpetersäure von der Dichte 1,2. Durch dreimaliges Waschen mit konz. Ferrocyankaliumlösung wurde es von höheren Stickstoffoxyden befreit und darauf ebenfalls mit Schwefelsäure getrocknet. Bei den ersten Versuchen dieser Art waren an die zur Trocknung des Chlors dienenden Waschflaschen drei weitere ähnliche Gefäße angeschmolzen. Das Stickoxyd wurde durch einen seitlichen Ansatz vor dem ersten Kondensationsgefäß mit dem Chlor vereinigt. Die zum Füllen dienenden, oberen Oeffnungen der Chlorwaschflaschen waren durch Schlauchstücke und lange, die Röhrenenden fast ausfüllende Glasstäbe verschlossen. Dadurch kam das gereinigte Chlor, wie auch später das Nitrosylchlorid nur mit Glas in Berührung. Die ganze Apparatur wurde vor Beginn der Reaktion vom Stickoxydkolben aus mit reinem Stickstoff durchgespült, um zu verhindern, daß sich aus Stickoxyd und Luftsauerstoff wieder Stickstoffdioxyd bildete. Dann leitete man die Gase in ungefährem Verhältnis 2NO : 1Cl durch und kühlte das erste Kondensationsgefäß, bis es zu etwa ein Drittel mit dem flüssigen, roten Reaktionsprodukt gefüllt war. Dann wurde der Chlorstrom abgestellt und so lange Stickoxyd durchgeleitet, bis sich festes

Nitrosylchlorid abzuschneiden begann. Entfernte man nun das Kühlbad und setzte es unter das nächste Gefäß, so destillierte das Rohprodukt ganz allmählich im Stickoxydstrom über und kondensierte sich wieder. Derselbe Vorgang wiederholte sich dann noch einmal. Das letzte Gefäß wurde abgeschmolzen, die Ableitungsröhre ebenfalls zugeschmolzen und die Substanz so aufbewahrt. Die Hoffnung, auf diese Weise alles Chlor in Nitrosylchlorid überführen zu können, erfüllte sich nicht. Ein großer Teil der Substanz blieb bei —70° flüssig, enthielt überschüssiges Chlor und wurde deshalb beim nächsten Versuch durch einen zu diesem Zweck angebrachten Ansatz in das erste Gefäß zurückgegossen. Mit dieser Versuchsanordnung allein war also keine Reindarstellung möglich. Auch machte die Notwendigkeit, nach ein bis zwei Versuchen die Gefäße neu anschmelzen zu müssen, die Handhabung schwerfällig.

Da durch Einwirkung von Stickoxyd der Chlorüberschuß nicht beseitigt werden konnte, versuchte man nun, das reine Nitrosylchlorid in Form von $HgCl_2 \cdot NOCl$ zu isolieren und so von den Fremdstoffen zu trennen. Die bei —70° auskristallisierenden Anteile des aus Stickoxyd und Chlor erhaltenen Rohproduktes wurden in ein auf —10° gekühltes, mit Sublimat gefülltes Einschmelzrohr destilliert und dieses bei —5° (Siedepunkt des NOCl) mit Stickstoff gespült. Aus dem zitronengelben Körper konnte man durch mäßiges Erwärmen ein gelbes Gas austreiben, das bei der Temperatur der festen Kohlensäure restlos erstarrte und sich bei der Analyse als fast reines Nitrosylchlorid erwies. Der Chlorgehalt betrug 54,5% (Theorie 54,16%). Das zweimal mit Stickoxyd destillierte, nur teilweise erstarrende Rohprodukt dagegen enthielt 59,2% Chlor und ein bei —70° völlig flüssiges Präparat sogar 69,8%.

Es lag nun nahe, mit Hilfe von Quecksilberchlorid das Nitrosylchlorid direkt aus dem sich vereinigenden Gemisch von Stickoxyd und Chlor herauszufangen und dadurch das unbequeme und zeitraubende Ausfrieren, Dekantieren und Umfüllen zu vermeiden. Zu dem Zweck wurde ein Apparat konstruiert, der (Figur) im wesentlich aus zwei zylindrischen, je 100 g Quecksilberchlorid fassenden Gefäßen besteht. Die Einleitungsrohre sind, da sie gleichzeitig als Füllansätze dienen, sehr weit und enden 3 cm über



dem Boden. Nach der Beschickung der Gefäße mit Sublimat werden sie zugeschmolzen. Durch rechtwinklige Ansätze sind diese Röhren mit einem Dreiwegehahn verbunden. Zur Ableitung der Restgase und zur Entnahme von Nitrosylchlorid ist an jedem Gefäß ein Ansatz mit Hahn angebracht. Die in der angegebenen Weise gereinigten und getrockneten Gase gelangen bei Hahnstellung I nach A, das durch Kohlensäure-Aether gekühlt wird. Hier lagert sich das entstandene Nitrosylchlorid sofort an Quecksilberchlorid an. Der Ueberschuß an Chlor wird kondensiert, während unverbrauchtes Stickoxyd entweicht. Wenn sich nach zwei bis drei Stunden genügend Nitrosylchlorid gebildet hat, werden nacheinander der Dreiwegehahn in Stellung II gedreht, der Ableitungshahn von B geöffnet und der von A geschlossen. Bringt man nun das Kühlgefäß nach B, so strömt nicht nur der ununterbrochen weiterlaufende Gasstrom nach B, sondern auch das in A verdampfende überschüssige Chlor sowie etwa im Ueberschuß vorhandene kleine Mengen Nitrosylchlorid destillieren dorthin. Ist sehr viel Chlor vorhanden, was besonders nach längerem Betrieb eintritt, so muß der von der Bombe kommende Chlor-

strom entsprechend gedrosselt werden. Nachdem A sich zuerst an freier Luft, dann in Eiswasser und zuletzt eine Viertelstunde in Wasser von 5—10° erwärmt hat, wird bei Hahnstellung III der Ableitungshahn von A geöffnet und unter Einschaltung eines Chlorkalziumrohres einige Male kurz evakuiert, wodurch die letzten Restgase entfernt werden. Wegen des hohen Dampfdrucks der Verbindung $HgCl_2 \cdot NOCl$ ist es ratsam, dabei mit der Temperatur nicht höher zu gehen und auch das Auspumpen nicht unnötig lange fortzusetzen. Nun wird das Ableitungsrohr mit einem auf —70° gekühlten, wegen der Form der Weinhold-Becher ebenfalls zylindrisch gehaltenen Vorratsgefäß verbunden und A im Wasserbad langsam bis zum Sieden erwärmt. Das reine Nitrosylchlorid kondensiert sich in fester Form in der Vorlage, während der Inhalt von A wieder weiß wird. Unterdessen hat sich in B bereits wieder eine gewisse Menge der gelben Additionsverbindung gebildet. Sobald davon genügend vorhanden ist, was man an der Färbung und der Durchfeuchtung mit flüssigem Chlor erkennen kann, verfährt man mit B genau so wie vorher mit A. Man gibt zunächst dem Gasstrom und dem Chlorüberschuß von B den Weg nach A frei, öffnet dessen Ableitungsrohr und schließt das von B, worauf die Kühlung gewechselt wird, usw. Da bei Fernhaltung von Feuchtigkeit und Verunreinigungen das Sublimat dauernd verwendungsfähig bleibt, kann man das abwechselnde Anreichern und Erschöpfen beliebig lange fortsetzen. Um je nach Bedarf Proben entnehmen zu können, ohne jedesmal den ganzen Vorrat kühlen zu müssen, wurde ein Teil des reinen Präparates in einem entenförmigen Gefäß unter Eis-Kochsalz-Kühlung abermals an Quecksilberchlorid angelagert. Aus einem kapillar ausgezogenen Ansatz, der schnell geöffnet und zugeschmolzen war, ließen sich sehr bequem kleine Mengen abdestillieren, wenn man das Gefäß mit leuchtender Flamme mäßig erwärmte. Die Füllung der zu den Umsetzungen benutzten, ziemlich langen und engen Bombenröhrchen erfolgte durch eine mit Schlauchverbindung angesetzte, lange Kapillare.

Die Analyse des reinen Nitrosylchlorids ging in der Weise vor sich, daß unter Kühlung durch eine Kapillare etwas Substanz in ein kleines, u-förmig gebogenes und einseitig kapillar ausgezogenes Röhrchen destilliert und dieses sofort zugeschmolzen wurde. Wägung vor und nach dem Füllen ergab die

Analyse des reinen Nitrosylchlorids.

	mg Substanz	ccm N_2 gef.	ccm NO gef.	Temp. d. Gases	Barometer	Temp. d. Barom.	% Nitritstickst.	% Nitratstickst.	% Gesamtstckst.	mg AgCl gef.	% Chlor	
I	115,3	15,65		18°	746	19°	15,15		20,99			
a			12,0	19°	„	„		5,84		251,7	54,0	In Luft zersetzt
b		15,52		20°	753	16°	15,30		21,64			
			12,6	14°	„	„		6,34				
II	115,98	18,1		19°	753	18°	17,64		21,30			In Stickstoff-atmosphäre zersetzt
			7,5	18°	„	„		3,68		253,9	54,16	
berech.									21,4		54,16	

Substanzmenge. Durch Schütteln in einer weithalsigen, mit einem Ueberschuß 5-prozentiger Natronlauge beschickten 200 ccm-Flasche mit Schliffstopfen zertrümmerte man das Röhrchen und füllte die Lösung im Messkolben auf 100 ccm auf, wovon zur Analyse jeweils 25—30 ccm mit der Bürette abgemessen wurden. Bei der Betimmung des Stickstoffs nach der Nitrat-Nitrit-Methode von *Strecker* zeigte sich, daß wider Erwarten ein Teil der bei der Hydrolyse des Nitrosylchlorids zu erwartenden salpetrigen Säure in Salpetersäure übergegangen war, selbst wenn das Zersetzungsgefäß mit Stickstoff gefüllt war. Die Summe von Nitrat- und Nitritstickstoff entsprach jedoch, wie bereits bei Untersuchung des angeblichen Nitrylchlorids erwähnt wurde, der Theorie. Der Sicherheit halber wurde der Stickstoffgehalt auch auf trockenem Wege durch Verbrennung bestimmt. Das im Gasofen erhitzte Verbrennungsrohr enthielt eine 60 cm lange Schicht von reduzierten Kupferspiralen. An das Rohr war mittels Gummistopfen ein starkwandiges Saugröhrchen angesetzt zur Aufnahme des abgeschmolzenen Kügelchens mit der Substanz. Der Kohlensäurestrom wurde durch ein starkes, im Stopfen des Saug-

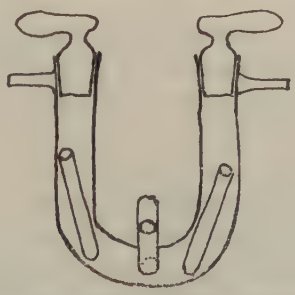
röhrchens verschiebbares Kapillarrohr zugeleitet, das gleichzeitig zum Zerdrücken des Substanzkügelchens diente. Während die Kohlensäure die Luft im Rohr verdrängte, wurde das Saugröhrchen stark gekühlt, so daß die eingefrorene Substanz nach dem Zerdrücken nur langsam vergaste und mit schwachem Kohlesäurestrom in das Rohr eintrat.

191,9 mg Sbst. ergaben bei 15° C und 731 mm Druck 36,0 ccm N_2 = 21,39 % N (Theorie 21,40 %).

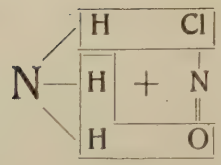
Auf Grund der Analysenergebnisse darf das nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellte Nitrosylchlorid als rein angesehen werden.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Ammoniak.

Flüssiges Nitrosylchlorid reagiert mit flüssigem Ammoniak explosionsartig. Um die Reaktion zu mäßigen und zugleich das entstehende Gas aufzufangen, wurde folgender Versuch angestellt. In einem U-Rohr (wie Abbildung,) das in Kohlensäure-Aethermischung stand, wurden zwei Röhrchen mit tiefgekühltem Nitrosylchlorid bezw. Ammoniak untergebracht; dann wurde auf dem Boden des U-Rohres selbst noch etwas Ammoniak kondensiert und nach Entfernen des Kühlbades rasch verdampft, so daß die Luft verdrängt war. Das nunmehr bei mäßigem Erwärmen aus



dem mittleren Ansatz entweichende Gas wurde in eine Bürette übergeführt; es war Stickstoff. Stickoxyd war nicht nachweisbar. Im Rohr selbst und im oberen Teil des Nitrosylchloridröhrchens entstand ein weißer Beschlag von Ammonchlorid (Chlorwert 66,4 %, Theorie 66,28 % Chlor). Da außerdem im oberen Teil des U-Rohres Wassertröpfchen auftraten, ist für die Reaktion das Schema



anzunehmen.

I. $NOCl + NH_3 = N_2 + H_2O + HCl$

II. $HCl + NH_3 = NH_4Cl$.

Auch beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff entstand sofort flockiges Chlorammonium.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf freies Hydroxylamin.

Eine Lösung von Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff wurde im Reagensglas mit kleinen Mengen von frisch aus dem Phosphat dargestelltem Hydroxylamin versetzt. In heftiger Reaktion entstand unter Gasentwicklung ein weißer, in Tetrachlorkohlenstoff unlöslicher Körper, der sich im verschlossenen Rohr in Berührung mit überschüssigem Nitrosylchlorid allmählich verflüssigte. Frisch im Vakuumexsikkator getrocknet, bildete er eine weiße Kristallmasse, die aus salzsaurem Hydroxylamin bestand.

158,6 mg Sbst.: 323,1 mg AgCl = 50,4% Chlor (Theorie: 51,0%).

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf freies Hydrazin.

Hydrazin reagierte lebhaft mit einer Lösung von Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff und bildete ein gelb bis rötlich gefärbtes Oel, das über Nacht meist zu einer porösen, gelblichweißen Masse erstarrte, oder wenigstens Kristallnadeln abschied. In heißem, absolutem Alkohol ging das Produkt teilweise in Lösung und kristallisierte beim Abkühlen in langen, farblosen Nadeln wieder aus. Die gelb gefärbten Verunreinigungen blieben größtenteils in der Mutterlauge zurück. Ob sie durch eine Nebenreaktion des Lösungsmittels enstanden waren, ließ sich nicht nachweisen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkte Tetrachlorkohlenstoff anscheinend nicht auf Hydrazin ein. In einer auf 200° erhitzten Bombe trat allerdings Umsetzung ein, wobei neben einem ammoniakartig riechenden Gase ein schmutzig grauer Niederschlag von Ammonchlorid auftrat, der nach dem Auflösen

in Wasser dunkle Flocken hinterließ. Beim Eindampfen des überschüssigen Tetrachlorkohlenstoffs blieben Spuren einer gelblichen Substanz zurück, deren Geruch an Merkaptan erinnerte. Die Reaktion zwischen Hydrazin und Nitrosylchlorid verlief zwar nicht immer ganz gleichartig, ergab jedoch als Hauptprodukt je nach dem Mengenverhältnis der Ausgangsstoffe wechselnde Mengen von Hydrazinmonochlorid, das aus Alkohol in Nadeln kristallisierte, und Hydrazindichlorid, das in Alkohol schwer lösliche Oktaeder bildete. Da diese Salze bei längerem Stehen offensichtlich von Nitrosylchlorid ebenso angegriffen wurden wie Hydroxylaminchlorid, benutzte man anstatt der freien Basen für die weiteren Reaktionen Salze, und zwar die Sulfate.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Ammonsulfat.

Ammonsulfat wurde mit Nitrosylchlorid im zugeschmolzenen Rohr bis zur Entfärbung auf 100° erhitzt, was etwa 10—12 Stunden dauerte. Das Oeffnen der Röhren und die Untersuchung des Inhaltes erfolgte bei dieser und den folgenden Reaktionen nach der im theoretischen Teil beschriebenen Methode.

Angewandt: 310,1 mg NOCl u. 579,5 mg $(NH_4)_2 \cdot SO_4$. Gefundenes Gas:

I. 57,7 ccm, trocken, bei 19° und 746 mm Druck; reduziert = 53,0 ccm.

Nach Waschen mit Wasser blieben übrig: 38,6 ccm bei 18° und 746 mm; reduziert = 34,8 ccm.

II. 126,9 ccm, trocken, bei 18° und 746 mm; reduziert 116,9 ccm.

Gesamtmenge des Gases 169,9 ccm.

Das von Wasser absorbierte Gas bestand aus Salzsäure. Das Waschwasser von 53 ccm Gas ergab 103,7 mg Chlorsilber = 26,4 mg HCl; in der Gesamtmenge von 169,9 ccm Gas waren mithin 84,6 mg oder 51,6 ccm Salzsäure enthalten, was der absorbierten Gasmenge nicht ganz entsprach. Mit Rücksicht auf den Luftinhalt der Röhre, der etwa 5—8 ccm ausmachte, stimmte der nicht absorbierte Anteil von 111,5 ccm jedoch recht gut mit der berechneten Stickstoffmenge von rund 106 ccm überein. Der in der Röhre befindliche Rückstand, bestehend aus Schwefelsäure,

Salzsäure, Wasser und unverbrauchtem Ammonsulfat, wurde in Wasser gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt.

Bestimmung der unverbrauchten Substanz: 30 ccm des zu 100 ccm aufgefüllten Rückstandes wurden mit Kalilauge destilliert, das Kondensat in n/10 HCl aufgefangen und deren Ueberschuß zurücktitriert.

Vorgelegt: 40,2 ccm n/10 HCl,

Zurücktitriert: 28,2 ccm n/10 NaOH,

Verbraucht: 12,0 ccm n/10 HCl, entsprechend 79,68 mg Ammonsulfat.

Der Rückstand enthielt $10/3 \cdot 79{,}68 = 265{,}6$ mg unverbrauchtes Salz, womit ein Verbrauch von $579{,}5 - 265{,}6 = 313{,}9$ mg $(NH_4)_2 \cdot SO_4$ festgestellt war.

Berechnung des Molekularverhältnisses: in Reaktion traten $310{,}1 : 65{,}47 = 4{,}737$ Mol Nitrosylchlorid und $313{,}9 : 132{,}14 = 2{,}376$ Mol Ammonsulfat, was einem Verhältnis von 1,994:1 entsprach. Jede Ammoniumgruppe verbrauchte ein Molekül Nitrosylchlorid.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Hydroxylaminsulfat.

Hydroxylaminsulfat setzte sich schon bei Zimmertemperatur verhältnismäßig rasch mit Nitrosylchlorid um, so daß nach einigen Stunden bereits ein großer Teil des Salzes verbraucht war. Der Sicherheit halber blieben die Röhren jedoch einige Tage stehen, bevor der Inhalt analysiert wurde.

Angewandt 229,8 mg NOCl und 371,8 mg $(NH_2OH)_2 — H_2SO_4$. Um den unverbrauchten Ueberschuß des Hydroxylaminsalzes zu bestimmen, wurden nach *Meyeringh* [1]) abgemessene Mengen des zu 100 ccm aufgefüllten Rückstandes mit Jod in Gegenwart von Magnesia titriert. Die Jodlösung war auf das zur Reaktion verwandte, trockene Hydroxylaminsulfat eingestellt; 1 ccm zeigte 4,209 mg davon an. 20 ccm des gelösten Rückstandes verbrauchten 3,6 ccm Jodlösung; der gesamte Rückstand enthielt also $5 \cdot 3{,}6 \cdot 4{,}209 = 76.0$ mg unverbrauchtes Sulfat. Einem Verbrauch von $371{,}8 — 76{,}0 = 295{,}8$ mg $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ stehen 229,8 mg NOCl gegenüber, was einem Molekularverhältnis von 1:1,948 entspricht. Ueber die Art der Umsetzung und der Re-

[1]) B. 10 II, 1940.

aktionsprodukte gab die Gasanalyse Auskunft. Das Gas bestand, abgesehen von dem in der Röhre vorhandenen Luftvolumen, nur aus Salzsäure, die mit Silbernitratlösung entfernt wurde, und Stickoxydul, das sich leicht in Alkohol löste. Gemäß einem Verbrauche von 229,8 mg Nitrosylchlorid hätten 78,0 ccm Stickoxydul und 78,0 ccm Salzsäuregas entstehen können, zusammen 156 ccm. Demgegenüber wurden, auf Normalbedingungen reduziert, nur 146,2 ccm Gas gefunden. 21,6 ccm davon lieferten 59,5 mg Chlorsilber = 15,1 mg Salzsäure, so daß im ganzen 99,8 mg oder 62,5 ccm Salzsäure vorhanden waren. Beim Behandeln mit Alkohol und Wasser blieben von 54,1 ccm 2 ccm Restgase übrig, von der Gesamtmenge also 5,5 ccm. Die Menge des Stickoxyduls war demnach 146,2—62,5—5,2 = 78,2 ccm (78,0 ber.), sodaß der Stickstoff der Ausgangsstoffe, auf dessen Verbleib es bei Aufstellung eines Reaktionsschemas hauptsächlich ankam, restlos wieder gefunden wurde. Da die Salzsäure zum Teil im flüssigem Rückstand geblieben sein konnte, wurden 20 ccm = $^1/_5$ der gesamten Lösung mit Silbernitrat behandelt, wobei jedoch nur 8,1 mg AgCl = 2,0 mg HCl entstanden. Für den ganzen Rückstand betrug der Chlorwasserstoffgehalt mithin $5 \cdot 2 = 10$ mg oder 6,1 ccm. Aus Gas und Rückstand zusammen erhielt man 62,5+6,1 = 68,6 ccm Chlorwasserstoff, so daß ein Fehlbetrag von 9,4 ccm blieb, der hauptsächlich in unvorsichtiger Behandlung des mit Salzsäure gesättigten Röhreninhaltes, daneben aber auch in der Verwendung von Eisenelektroden und Quecksilber bei der Gasanalyse begründet sein mochte. Er entsprach dem an der Gesamtgasmenge fehlenden Volumen. Für das Versuchsergebnis als Ganzes ist dieser Fehler ohne Bedeutung, da die übrigen Daten in Einklang stehen mit dem Reaktionsschema, das nach Art des Zerfalls in Stickoxydul, Salzsäure, Wasser und Schwefelsäure am wahrscheinlichsten ist.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Hydrazinsulfat.

Hydrazinsulfat wurde in gleicher Weise, wie beim Hydroxylaminsalz beschrieben, der Einwirkung von Nitrosylchlorid ausgesetzt. Die Reaktion verlief äußerlich ähnlich der vorhergehenden, nur etwas langsamer.

Angewandt: 147,4 mg NOCl und 518,2 mg $(NH_2 \cdot NH_2) \cdot H_2SO_4$.

20 ccm des zu 100 ccm aufgelösten Rückstandes verbrauchten 22,9 ccm Jodlösung, von der 1 ccm 3,2128 mg Hydrazinsulfat umsetzte. Die unverbrauchte Salzmenge betrug 22,9·3,2128·5 = 368,0 mg; von 147,4 mg Nitrosylchlorid waren also 518,2—368,0= 150,2 mg des Hydrazinsalzes umgesetzt worden, was einem Verhältnis von ein Mol Hydrazinsulfat auf 1,951 Mol Nitrosylchlorid entsprach. Es entstanden dabei 71,0 ccm Gas (reduziert), 52,2 ccm davon verloren durch Waschen mit Alkohol und Wasser 29,2 ccm an Volumen. Da die Waschflüssigkeit 68,5 mg Chlorsilber = 10,6 ccm Salzsäure lieferte, blieben für Stickoxydul 29,2—10,6=18,6 ccm übrig. Der Rest war Stickstoff und Luft. Auf die Gesamtmenge umgerechnet erhielt man danach folgende Werte:

Gesamtmenge 71,0 ccm, absorbiert 39,7 ccm, davon Salzsäure 14,5 ccm, mithin Stickoxydul 25,2 ccm, Rest (nicht absorbiert) 31,3 ccm. Bei einem Verbrauch von 147,4 mg Nitrosylchlorid sollten je 25,2 ccm Stickstoff und Stickoxydul entstehen; gemessen wurden 31,3 und 25,2 ccm. Der Ueberschuß an Stickstoff entsprach dem Luftvolumen der Röhre, so daß für die beiden Gase theoretische Mengen gefunden wurden.

Eine weitere Analyse bestätigte dieses Resultat. Die Reaktion verlief in diesem Falle besonders lebhaft unter Erwärmung und Dampfbildung. Angewandt: 293,2 mg NOCl und 423,2 mg $(N_2H_4)\cdot H_2SO_4$. Ein Fünftel des Rückstandes verbrauchte 10,8 ccm Jodlösung. Der Rückstand enthielt also 5·10,8·3,2128 = 173,5 mg unverbrauchte Substanz. Verbraucht waren 423,2 − 173,5 = 249,7 mg Hydrazinsulfat auf 239,2 mg Nitrosylchlorid, was einem molekularen Verhältnis von 1:1,904 entsprach. An Gasen wurden insgesamt unter Normalbedingungen 162,5 ccm gefunden. Von 53,9 ccm wurden durch Alkohol und Wasser 37,3 ccm aufgenommen, aus der Gesamtmenge demnach 112,4 ccm. Der Chlorwasserstoffgehalt des Gasgemisches ging aus einer anderen Probe hervor. 46,0 ccm lieferten 132,0 mg Chlorsilber, entsprechend 33,6 mg Salzsäure; im ganzen waren danach 72,3 ccm in Rechnung zu stellen, so daß für Stickoxydul 112,4—72,3 =40,1 ccm gefunden wurden (40,9 ccm ber.). Der Gasrest war auch in diesem Falle wieder erheblich zu groß, weil an dieser Stelle neben Stickstoff das in der Röhre eingeschlossene Luftvolumen mitgemessen wurde

(ber. 40,9 ccm, gef. 50,1 ccm). Aus einem Fünftel des Rückstandes erhielt man ferner 10,0 mg Chlorsilber = 1,6 ccm HCl. Im gesamten Rückstand waren also 5·1,6 = 8 ccm Salzsäure enthalten, die zusammen mit der im Gasraum gefundenen Menge von 72,3 ccm 80,3 ccm ergaben und so dem berechneten Wert von 81,2 ccm ziemlich nahe kamen. Nach Art und Menge der festgestellten Spaltprodukte ergab sich das angenommene Reaktionsschema.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Amidosulfonsäure.

Da das Ausgangsmaterial in völlig trocknen, groben Kristallen vorlag, wurde die Schwefelbestimmung als Reinheitsprobe für ausreichend angesehen, obwohl die Schwefelwerte für Amidosulfon- und Schwefelsäure sehr nahe beieinander liegen. 274,7 mg Substanz ergaben nach Zerstörung der Amidogruppe mittels Natriumnitrit 635,9 mg Bariumsulfat = 32,8% S; Theorie für NH_2SO_3H: 33,02%, für H_2SO_4: 32,7% S.

Die Umsetzung der an den Sulforest gebundenen Amidogruppe mit Nitrosylchlorid verlief erst bei erhöhter Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit. Bei 100° beschränkte sich die Reaktionsdauer auf einige Stunden.

Die Analysen zeigten im Vergleich zu den früheren Versuchen ein weniger befriedigendes Resultat, besonders die Bestimmung der unverbrauchten Amidosäure neben Schwefelsäure im Rückstand machte Schwierigkeiten. Da Amidosulfonsäure kein schwer lösliches Bariumsalz bildet und nach Literaturangaben erst beim Kochen allmählich durch Zersetzung einen Niederschlag von Bariumsulfat liefert, wurde versucht, mittels Bariumchlorid in der Kälte zunächst die Schwefelsäure herauszufällen und im Filtrat dann die Amidosäure nach Zersetzung mit Natriumnitrit ebenfalls als Sulfat zu bestimmen. Das Resultat war aber völlig unbrauchbar. Zur Kontrolle analysierten wir in der angedeuteten Weise eine Lösung, die neben 100 mg SO_4" 192,1 mg Amidosulfonsäure enthielt. Gefunden wurden jedoch 114,8 mg SO_4" und nur 165,7 mg $SO_3H{\cdot}NH_2$. Ein Teil der Amidosäure war also bereits in der Kälte unter Bildung von Schwefelsäure zerfallen. Der Fehlbetrag in dem mit Nitrit behandelten Filtrat ging aber aus unbekannter Ursache noch über den bei der Schwefelsäure gefundenen Mehrbetrag hinaus. Die unverbrauchte Substanzmenge

konnte also nur durch eine Stickstoffbestimmung ermittelt werden. Um weitere Versuche zu umgehen, wurde ein Teil des aufgelösten Rückstandes im Porzellanschiffchen eingedampft und verbrannt. Das Ergebnis genügte trotz der primitiven Methode zu einer leidlich brauchbaren Berechnung des Molekularverhältnisses der umgesetzten Stoffe.

Angewandt: 214,7 mg NOCl und 941,3 mg $SO_3H{\cdot}NH_2$. 18,1 ccm des auf 100 ccm aufgefüllten Rückstandes ergaben, eingedampft und verbrannt, 12,4 ccm Stickstoff unter Normalbedingungen. 100 ccm Lösung hätten demnach 68,3 ccm geliefert, die 591,7 mg unverbrauchter Amidosulfonsäure entsprachen. Von 214,7 mg Nitrosylchlorid waren mithin 941,3—591,7 = 349,6 mg der Amidosäure verbraucht worden. Das entspricht einem Verhältnis von 1 : 1,098 Mol, so daß die Reaktion anscheinend in derselben Weise verläuft wie beim Hydroxylamin oder Hydrazin. Die Untersuchung des Gases bestätigte das. Da das Gasgemisch viel Salzsäure enthielt, wurde das zum Auffangen dienende Kugelgefäß nicht mit Quecksilber ausgepumpt, sondern mit einer Hochvakuumpumpe. Um nach dem Ausblasen der Röhre Druckausgleich herbeizuführen, mußten noch 78,3 ccm Luft zugeführt werden. Nach der Behandlung mit Wasser blieben von dem Gas-Luftgemisch 149,1 ccm übrig, die aus Stickstoff und Luft bestanden. Die Kugel faßte 221 ccm, enthielt also bei den zur Zeit der Messung herrschenden Temperatur — und Druckverhältnissen (23°; 749 mm, gemessen bei 24°) 199,4 ccm Gas. Aus diesen Daten ergab sich folgende Berechnung:

Kugelvolumen	: 199,4 ccm	Gasrest (N_2) + Luft	: 149,1 ccm
Zugegebene Luft	: 78,3 „	Zugegebene Luft	: 78,3 „
Gasmenge (HCl + N_2)	: 121,1 „	N_2	: 70,8 „
N_2	: 70,8 „		
HCl	: 50,3 „		

Aus dem Waschwasser der Gase wurden 313,1 mg Chlorsilber = 48,6 ccm Chlorwasserstoff niedergeschlagen, womit die gasvolumetrisch erhaltene Menge von 50,3 ccm auch gewichtsanalytisch nachgewiesen war. Aus 20 ccm = $^1/_5$ des Rückstandes entstanden 33,5 mg Chlorsilber = 5,2 ccm Salzsäure. Im ganzen enthielt er $5 \cdot 5{,}2 = 26{,}0$ ccm, so daß aus Gas und Rückstand zusammen 26,0 + 50,3 (bezw. 48,6) = 76,3 (74,6) ccm erhalten

wurden. Die zur Kontrolle dienenden „theoretischen“ Werte berechnete man wieder, wie auch bei den anderen Versuchen, aus dem angewandten Nitrosylchlorid, dessen Menge durch Wägung mit Sicherheit bekannt war.

N_2 berechnet: 73,5 ccm, gefunden: 70,8 ccm.
HCl „ 72,9 ccm, „ 76,3 (74,6) ccm.

Die Uebereinstimmung ist, wenn auch nicht vollkommen, so doch ausreichend, um daraus den Verlauf der Reaktion erkennen zu können. Aller Stickstoff wird gasförmig abgespalten, daneben bleiben Schwefelsäure und Salzsäure übrig.

Ein anderer Versuch, bei dem die Bestimmung der unverbrauchten Substanz im Rückstand mißlungen war, führte im übrigen zu dem gleichen Resultat.

Angewandt: 202,7 mg NOCl und 892,6 mg $SO_3H{\cdot}NH_2$. Um in dem Gasgemisch Druckausgleich zu erreichen, waren bei 24° und 748 mm Druck (bei 20°) 110,6 ccm Luft nötig (reduz. 90,7 ccm). Der Gasinhalt der 221 ccm fassenden Kugel betrug unter diesen Bedingungen normal 199,1 ccm. Nach Entfernung des wasserlöslichen Anteils blieben 164,6 ccm (reduz.) Stickstoff und Luft übrig. Daraus konnte man die Werte für Stickstoff und Salzsäure berechnen.

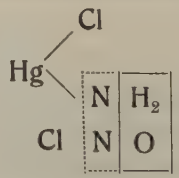
Kugelinhalt	: 199,1 ccm	Gasrest+Luft	: 164,6 ccm
Zugegeb. Luft	: 99,7 „	Zugegeb. Luft	: 99,7 „
Gasmenge (N_2+HCl)	: 99,4 „	Gasrest (N_2)	: 64,9 „
N_2	: 64,9 „		
HCl	: 34,5 ccm		

Aus dem in der Kugel befindlichen Wasser konnte man den absorbierten Chlorwasserstoff in Form von 217,4 mg Chlorsilber, entsprechend 33,7 ccm Salzsäuregas, zurückerhalten. Aus 202,7 mg Nitrosylchlorid sollten im ganzen 68,8 ccm Salzsäuregas entstehen, so daß 35,1 ccm im Rückstand vorhanden sein mußten. Auf ein Fünftel des Rückstandes erhielt man 46,0 mg Chlorsilber; die Gesamtmenge entsprach also dem Fünffachen = 35,7 ccm Chlorwasserstoffgas. Beim Stickstoff war, wie auch in der vorhergehenden Analyse, die Uebereinstimmung weniger gut. Die gefundene Menge war etwas zu klein. Mit Rücksicht auf die in der Röhre eingeschlossene Luft hätte sie den berechneten Wert sogar noch um einige ccm übersteigen müssen. Im vor-

liegenden Falle standen den gefundenen 64,9 ccm Stickstoff 69,4 ccm, aus Nitrosylchlorid berechnet, gegenüber. Der Grund dieser Abweichung ist vorläufig nicht ersichtlich.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf unschmelzbares Präzipitat.

Diese Reaktion verlief ganz unübersichtlich. In dem Gasgemisch trat, im Gegensatz zu den vorhergehenden Umsetzungen, keine Salzsäure auf. Um zu sehen, ob diese sich u. a. etwa an die Amidogruppe überschüssigen Präzipitats anlagern könne, wurde eine bestimmte Menge der Quecksilberverbindung in einem gewogenen U-Röhrchen mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Das Gas mußte anfangs ganz langsam und unter Schütteln zugeführt werden, da sonst starke Erwärmung und Sublimation eintrat, wobei der Rest verbackte. Nach Durchspülen mit Luft wurde das Röhrchen zugeschmolzen und gewogen. Die Gewichtszunahme betrug bei 643,2 mg Substanz 93,8 mg oder 1,008 Mol HCl auf 1 Mol $HgCl{\cdot}NH_2$, so daß die Entstehung eines gemischten Chlorids sehr wahrscheinlich ist. Wäre statt $HgCl{\cdot}NH_2$ $HgCl{\cdot}NH_3Cl$ Quecksilberchlorid und Chlorammonium entstanden, so hätte die doppelte Menge Salzsäure aufgenommen werden müssen. Auf jeden Fall hat die bei der Reaktion zwischen Nitrosylchlorid und Präzipitat als Zwischenprodukt anzunehmende Salzsäure die Möglichkeit, sich außer an das Quecksilberatom des reagierenden Moleküls auch an überschüssiges Quecksilberamidochlorid zu binden. Inwieweit das zutrifft, könnte vielleicht durch eine Wasserbestimmung des Rückstandes oder auf Grund des entwickelten Stickstoffs festgestellt werden. Da im ersten Fall der Wasserstoff der Salzsäure wahrscheinlich zu Wasser oxydiert und molekularer Stickstoff entwickelt werden würde:



Bei der Messung der aus Nitrosylchlorid und Quecksilberamidochlorid entstandenen Gasvolumina stellte es sich heraus, daß diese von Fall zu Fall, vielleicht je nach der Intensität des Reaktionsverlaufes, verschieden waren, und daß außerdem nur $^3/_4$ bis $^4/_5$

des zu erwartenden Stickstoffs in Form von Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoff im Gas enthalten waren, während ein Teil sich dem Nachweis dadurch entzog, daß er auf ungeklärte Weise im Rückstand gebunden blieb. Der erste Versuch, bei dem man ungereinigtes Präzipitat ohne besondere Vorsicht in heftiger Reaktion auf Nitrosylchlorid einwirken ließ, zeigte diese Abweichung weit weniger als die mit reiner, scharf getrockneter Substanz angesetzten Proben. Interessant war auch, daß die Ausbeuten an Stickoxyd ohne erkennbare Ursache stark schwankten. Zur Uebersicht sind nachstehend die Daten von vier Gasanalysen zusammengefaßt. Präzipitat war dabei stets im Ueberschuß vorhanden. Die im Rückstand bleibende Menge Stickstoff war in Wirklichkeit noch größer, als aus der Tabelle hervorgeht, da im gefundenen Stickstoff auch in der Röhre enthaltene Luft mitgemessen wurde. Versuch I spricht dafür, daß das willkürlich zugrundegelegte Molekularverhältnis von 1 NOCl : 1 $HgClNH_2$ der Wahrheit am nächsten kommt, was aus II, III und IV nicht hervorgeht. Der Stickstoffgehalt des Rückstandes konnte unter den angegebenen Verhältnissen nicht zur Bestimmung der unverbrauchten Substanz herangezogen werden.

	Angewandtes NOCl	Gefunden ccm N_2O	NO	N_2	Insgesamt aus den Gasen mg N_2	Aus NOCl u. — NH_2 berech. N_2	Bemerkungen
I	132,0 mg	7,6	2,2	35,2	54,9 mg	56,5 mg	Heftige Reaktion, unreine Substanz.
II	175,3 „	7,6	9,0	30,6	53,4 „	75,0 „	Mäßige Reaktion mit gasförm. NOCl, reine Substanz.
III	159,4 „	13,4	5,2	30,6	58,4 „	68,2 „	
IV	173,3 „	21,6	—	26,3	59,9 „	74,2 „	

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf schmelzbares Präzipitat ($HgCl_2 \cdot 2\ NH_3$).

Abgesehen von einer gewissen, vielleicht durch die Kompaktheit der grobgepulverten Substanz bedingten Verlangsamung verlief die Umsetzung des schmelzbaren Präzipitats mit Nitrosylchlorid ganz ähnlich der des soeben beschriebenen, unschmelz-

baren Körpers. Die Tabelle enthält die aus zwei gleichartigen Versuchen erhaltenen Werte.

	Angewandtes NOCl	Gefunden ccm N_2O	NO	N_2	Gesamtstickstoff	N_2 aus NOCl u. $-NH_3$ ber.
I	173,2 mg	13,5	4,0	32,4	59,9 mg	74,1 mg
II	235,4 „	22,4	2,8	42,5	83,0 „	100,8 „

Bestimmte Schlüsse lassen sich aus diesen Angaben einstweilen nicht ziehen.

Einwirkung von Aethylnitrit auf Amidosulfonsäure.

Amidosulfonsäure reagierte mit flüssigem Aethylnitrit im Gegensatz zum unschmelzbaren Präzipitat, das unverändert blieb, recht lebhaft und färbte sich dabei hellbraun. Die Einwirkung des gasförmigen Nitrits verlief ruhiger und ergab folgendes Resultat:

Angewandt: 571,0 mg $ONOC_2H_5$ u. 198,6 mg $SO_3H{\cdot}NH_2$.

Gefunden: I. 51, 8 ccm Gas, wovon 21,6 ccm in Kalilauge und Wasser absorbiert werden; Rest 30,2 ccm.

II. 53,7 ccm, davon 24,2 ccm in Kalilauge und Wasser absorbiert; Rest 29,5 ccm.

Durch die Behandlung mit Kalilauge sollte das im Gas enthaltene, unverbrauchte Aethylnitrit verseift werden. Da aber gleichzeitig auch das Stickoxydul schon teilweise in Lösung ging, wurde durch Waschen mit Wasser auch dieses vollständig absorbiert und nach Ermittlung des Nitritstickstoffs in der Kalilauge aus der Differenz bestimmt. Aus dem Stickstoffgehalt ließ sich gleichzeitig der unverbrauchte Rest von Aethylnitrit berechnen. Der Rückstand lieferte mit festem Kaliumhydroxyd und einem Tropfen Wasser in der Hitze 7,3 ccm Gas, von dem 2,3 ccm in Wasser gelöst wurden. Es handelte sich dabei wahrscheinlich um das aus einem kleinen Rest unzersetzter Amidosulfonsäure stammende Ammoniak, das einer Substanzmenge von 10 mg entsprach. Die Gasanalyse ergab insgesamt 105,5 ccm, darunter 59,7 ccm Stickstoff. Da die zum Waschen von 53,7 ccm Gas (II) benutzte Lauge 4,9 ccm=6,1 mg Nitritstickstoff lieferte, waren im ganzen aus 105,5 ccm 11,9 mg zu erwarten, woraus die An-

wesenheit von 31,9 mg = etwa 9,5 ccm Aethylnitrit folgte. Es waren also verbraucht worden 571,0—31,9 = 539,1 mg Nitrit und 198,6—10 = 188,6 mg Amidosulfonsäure. Auf ein Molekül dieser Säure kamen mithin 3,698 Mol Aethylnitrit. Zur Kontrolle wurde der Verbleib des Stickstoffs verfolgt.

Gefunden:	59,7 ccm N_2 =	74,7 mg N_2,
	36,3 ccm N_2O =	45,4 mg N_2,
aus Rest	$ONOC_2H_5$	11,9 mg N_2,
„ „	$SO_3H{\cdot}NH_2$	1,4 mg N_2.
	Zusammen	133,4 mg N_2

Aus Ausgangsstoffen ber. 135,3 mg N_2, und zwar 106, 6 mg aus 571 mg $ONOC_2H_5$ und 28,7 mg aus 198 mg $SO_3H{\cdot}NH_2$.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Silberperchlorat.

Das Silberperchlorat wurde aus frischem Silberoxyd und käuflicher Ueberchlorsäure dargestellt, wegen seiner Zerfließlichkeit auf einem Uhrglas scharf getrocknet und sofort in ein Wägeröhrchen mit Gummiverschluß gebracht.

Angewandt: 303,0 mg $AgClO_4$ und 220,5 mg NOCl.

Man ließ die beiden Substanzen drei Tage aufeinander einwirken und pumpte dann das überschüssige Nitrosylchlorid ab.

Gewicht der Röhre mit dem Reaktionsgemisch:	12,6300 g
„ „ „ nach dem Abpumpen:	12,4752 g
Ueberschüssiges Nitrosylchlorid:	0,1548 g
Angewandt:	0,2205 g
Verbraucht:	0,0657 g

Das in der Röhre gebildete Chlorsilber wurde ausgewaschen und zu 156,2 mg, entsprechend 71,3 mg verbrauchtem Nitrosylchlorid, bestimmt. Im Filtrat konnte man mit Salzsäure 44,5 mg Chlorsilber ausfällen, was einem Rest von 64,4 mg Silberperchlorat entsprach. Das Nitrosylperchlorat ließ sich nicht unzersetzt von dem beigemischten Chlorsilber trennen. Indirekt war seine Menge jedoch leicht zu ermitteln.

Abgepumpte Röhre (mit AgCl, $AgClO_4$ u. $NOClO_4$):		12,4752 g
Röhre leer:	12,1065 g	
AgCl:	0,1562 g	12,3271 g
Rest $AgClO_4$:	0,0644 g	
	$NOClO_4$:	0,1481 g

Aus Verbrauch an	$AgClO_4$	berechnetes $NOClO_4$: 149,0 mg
„ „ „	NOCl	„ „ : 129,9 mg
„ gefundenem	AgCl	„ „ : 141,1 mg

Daß die mangelhafte Uebereinstimmung der letzten Zahlen offenbar durch Analysenfehler bedingt war, ging aus einem anderen, nur unvollkommen durchgeführten Versuch hervor, bei dem der aus der Gewichtsdifferenz errechnete Verbrauch an Nitrosylchlorid mit dem in der Röhre entstandenen Chlorsilber in Einklang stand.

Gefüllte Röhre:	12,2038 g
Röhre abgepumpt:	12,1272 g
Unverbrauchtes NOCl:	0,0764 g
Angewandtes NOCl:	0,1630 g
Verbrauchtes NOCl:	0,0866 g
Aus 192,5 mg AgCl berechnet:	0,0879 g

Danach ändern die Abweichungen der entsprechenden Daten des ersten Versuchs nichts an der Feststellung, daß Nitrosylchlorid und Silberperchlorat sich langsam, aber ohne Nebenreaktion zu Chlorsilber und Nitrosylperchlorat umsetzen.

Einwirkung von Nitrosylchorid auf Natriumazid.

Es wurden angewandt: 292,4 mg NOCl und 428,2 mg NaN_3. Daraus entstanden 205,3 ccm Gase, von denen 106,5 ccm durch Alkohol absorbiert wurden. Nach der Reaktionsgleichung sollten gleiche Volumina Stickoxydul und Stickstoff, und zwar aus 292,4 mg Nitrosylchlorid zusammen 200,1 ccm entstehen. Damit stimmte die gefundene Menge von 205,3 ccm recht gut überein, da die Differenz von 5,2 ccm ungefähr der eingeschlossenen Luftmenge gleich kam. Daß für Stickoxydul mehr als die berechnete Menge gefunden wurde, lag wohl daran, daß beim Schütteln mit luftfreiem Alkohol auch etwas Stickstoff aufgenommen wurde, was um so wahrscheinlicher ist, als die Analyse des Gases in vier Anteilen vorgenommen wurde, wobei die Fehler sich addierten. Eine Chlorbestimmung des Rückstandes ergab von einem Viertel der Gesamtmenge 161,2 mg Chlorsilber = 39,9 mg Chlor. Im ganzen fand man also viermal 39,9 = 159,6 mg Chlor; (berechnet 158,4 mg).

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Cyankalium.

Aus 161,0 mg Nitrosylchlorid und 648,7 mg Cyankalium entstanden 43,3 ccm Gas. Davon wurden 19,0 ccm in Silbernitratlösung absorbiert; 3,5 ccm wurden von Ferrosulfatlösung aufgenommen; der Rest von 20,8 ccm war augenscheinlich Stickstoff. Der Rückstand lieferte mit Wasser 5,9 ccm eines nicht näher untersuchten Gases. Theoretisch hätten aus 161,0 mg Nitrosychlorid und der äquivalenten Menge Cyankalium 55,09 ccm Stickoxyd und 27,6 ccm Cyan entstehen können. Die Bildung von Stickstoff war nur durch eine Wechselwirkung zwischen Cyan und Stickoxyd zu erklären. Unter der Annahme, daß Stickoxyd infolge Reduktion durch naszierendes Cyan die Hälfte seines Volumens an Stickstoff hätte liefern können, wären anstatt des fehlenden Stickoxyds (55,1—3,5): 2 = 25,8 ccm Stickstoff zu erwarten gewesen. Zwischen dieser und der gefundenen Menge von 20,8 ccm blieb mithin immer noch eine erhebliche Differenz. Daß ein Teil der gasförmig zu erwartenden Umsetzungsprodukte im Rückstand blieb, ging auch aus der Gewichtszunahme des Salzes hervor. Beim Uebergang von Cyankalium in Chlorkalium sollten 153,6 mg Substanz eine Gewichtszunahme von 22,3 mg aufweisen, Bei der Behandlung mit überschüssigem Nitrosylchlorid betrug sie in Wirklichkeit 35,3 mg.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Rhodankalium.

Da Nitrosylrhodanid ein äußerst unbeständiger Körper ist, der unter Abgabe von Stickoxyd zerfällt, und da freies Rhodan sich sofort polymerisiert, war als einziges gasförmiges Produkt Stickoxyd zu erwarten. Aus 173,5 mg NOCl u. 383,3 mg KSCN entstanden 58,1 ccm Gas, wovon 49,3 ccm in Ferrosulfatlösung absorbiert wurden. Der Rest von 8,8 ccm rührte wohl größtenteils von der in dem Reaktionsraum eingeschlossenen Luft her. Der Rückstand enthielt als wasserlösliche Bestandteile Chlorkalium und unverbrauchtes Rhodankalium. 20 ccm des zu 100 ccm aufgefüllten Filtrates wurden mit Salpetersäure oxydiert und zu einer Salzsäure- und Schwefelsäurebestimmung verwandt. Man fand 63,6 mg AgCl und 70,3 mg $BaSO_4$. Daraus folgte für die Gesamtmenge ein Verbrauch von 215,6 mg Rhodankalium und ein unverbrauchter Rest von 165,1 mg dieses Salzes, zusammen

380,7 mg, gegenüber der angewanden Menge von 383,2 mg. Nach dem Verbrauch an Rhodansalz hätten 49,6 ccm Stickoxyd entstehen müssen, was mit der gemessenen Menge von 49,3 ccm sehr gut übereinstimmte, während aus 173,5 mg des angewandten Nitrosylchlorids ein um 10 ccm höherer Wert erhalten werden sollte. Diese Differenz konnte nicht aufgeklärt werden. Da jedoch die Summe des im Rückstand bestimmten, verbrauchten und unverbrauchten Rhodanids nahezu mit der angewandten Menge übereinstimmte, ebenso wie das daraus errechnete Stickoxyd mit dem gefundenen Volumen, so beruhte die Abweichung möglicherweise auf einem Versehen bei der Wägung. Eine sekundäre Reaktion zwischen Polyrhodan und Nitrosylchlorid war wenig wahrscheinlich, da hierbei weitere Gasmengen hätten entstehen müssen, was nach dem Befund der Gasanalyse nicht zutraf. Der gelbrote bis ziegelrote Rückstand konnte nach Entstehung und Aussehen nur ein Polymerisationsprodukt des Rhodans sein. Da neben Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel immer etwas Wasserstoff gefunden wurde, da ferner die Analysenwerte besonders für Schwefel starke Abweichungen zeigten und auch die Summe stets einen Fehlbetrag erkennen ließ, wurden mehrere Proben untersucht. Die Substanz war frei von mineralischen Bestandteilen. 218,0 mg hinterließen nach dem Veraschen und Abrauchen mit Salpetersäure und Schwefelsäure nur 0,6 mg Rückstand. Die Analyse ergab im einzelnen folgende Werte:

	Berechnet für			Gefunden, wenn Ausgangs- und Analysensubstanz mäßig getrocknet,				
	(SCN)	(HSCN)	$(SCN)_2 \cdot H_2O$	I	II	III	IV	scharf getrocknet
C	20,67%	20,32	17,9	20,3	19,3	18,4	19,4	19,0
H		1,71	1,5	1,8	1,4	0,84	2,4	0,8
N	24,12	23,71	20,88	26,3	26,7	23,6		
S	55,2	54,26	47,79	44,8	45,2	49,2	46,5	50,0
O			11,9					

Behandelte man die Substanz mit heißer Natronlauge und säuerte das gelbliche, etwas trübe Filtrat an, so fiel ein graugelber Körper mit einem Schwefelgehalt von 61,1 % aus. Er be-

stand wahrscheinlich großenteils aus unveränderter Substanz, die aus der alkalischen, kolloidalen Lösung durch Säurezusatz zusammen mit dem als Zersetzungsprodukt auftretenden Schwefel ausgeflockt wurde. Daß Nitrosylchlorid Rhodankalium quantitativ in Chlorkalium und Polyrhodan umwandelt, war aus der Gewichtszunahme des festen Röhreninhaltes sowie aus der Menge des ausgewaschenen, roten Rückstandes zu ersehen.

333,8 mg Rhodankalium nahmen bei der Behandlung mit 211,7 mg Nitrosylchlorid 112,1 mg an Gewicht zu, was mit der verfügbaren Chlormenge von 114,7 mg ungefähr übereinstimmte. Der aus 1,476 g Rhodankalium und überschüssigem Nitrosylchlorid gewonnene, ausgewaschene und getrocknete, rote Körper wog 0,88 g; berechnet wurden für $(SCN)_x$ 0,8821 g. Erhitzte man diese Substanz in einem trockenen Röhrchen, so gab sie anfangs anscheinend noch etwas Wasser ab; dann destillierte eine große Menge Schwefel heraus. Das Gewicht verminderte sich dabei ungefähr um die Hälfte. Der Glührückstand wurde nicht weiter untersucht.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg in der Zeit vom Juni 1926 bis August 1928 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht,

Herrn Prof. Dr. *W. Strecker,*

auf dessen Anregung die Arbeit entstand, für seine stete Hilfsbereitschaft und persönliche Anteilnahme meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Ebenso sei mir an dieser Stelle gestattet,

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. *K. v. Auwers*

und Herrn Prof. Dr. *Weigel*

für das rege Interesse an meiner Arbeit sowie für wissenschaftliche Förderung und persönliches Wohlwollen, die mir gleichermaßen zuteil geworden sind, ehrerbietigst zu danken.

Lebenslauf.

Am 25. Juli 1894 wurde ich, *Fritz Schumacher*, als Sohn des Hegemeisters *Fritz Schumacher* und seiner Ehefrau *Mathilde*, geb. Metzler, zu Lützel (Kreis Siegen) geboren. Ich bin evangelischer Konfession, besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin seit 1921 verheiratet.

Am Unterricht der Volksschule nahm ich wegen dreijähriger Krankheit nur mit größerer Unterbrechung teil. Dann besuchte ich vier Jahre die Rektoratschule in Hilchenbach, zwei Jahre das Realprogymnasium in Biedenkopf und darauf das Realgymnasium in Marburg, das ich 1916 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Bald danach trat ich in den Heeresdienst ein und war als Angehöriger des Feld.-Art.-Reg. 260 vom August 1916 an zunächst in Galizien, wo ich verwundet wurde, und vom Frühjahr 1917 ab an der Westfront. Während der März-Offensive 1918 erhielt ich eine schwere Verletzung des rechten Oberarms. Nach fast zweijähriger Lazarettbehandlung wurde ich im Januar 1920 aus dem Heeresdienst entlassen und studierte an der Universität Marburg Chemie.

Das erste Verbandsexamen legte ich 1923, das zweite, verbunden mit Prüfung in physikalischer Chemie, im Sommersemester 1926 ab. (Nr. des Verb.-Zeugnisses: 16957). Vom Juni 1926 bis Ende 1928 war ich mit den vorliegenden Untersuchungen beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren: *L. Anschütz, v. Auwers, Geßner, Krollpfeiffer, Müller †, Neumann, Reißert, Richarz †, Schulze, Schwantke, Strecker, Take †, Thiel, Weigel, Wiarda.*

Ihnen allen sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.